

N° d'ordre : 786

50376  
1990  
77

50376  
1990  
77

# THÈSE D'ETAT

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Jean-François PAUWELS

Chargé de Recherche CNRS



## **ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DE FLAMMES DE PREMELANGE CH<sub>3</sub>OH-AIR INFLUENCE DE H<sub>2</sub>S**

Soutenue le 21 Juin 1990 devant la Commission d'Examen

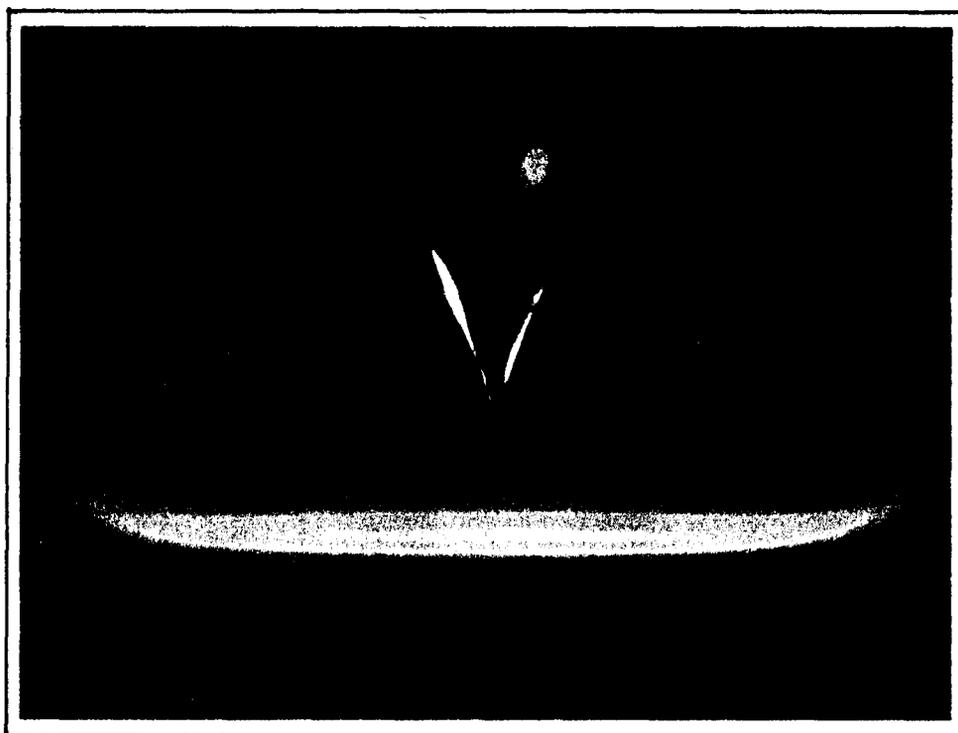
MM.	M.	BRIDOUX	Président
	D.	PUECHBERTY	Rapporteur
	L.R.	SOCHET	Rapporteur
	P.J.	VAN TIGGELEN	Rapporteur
	J.P.	BONNELLE	Examineur
	G.	CLAUS	Examineur

SCD LILLE 1



D 030 317670 2

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION  
DE FLAMMES DE PREMELANGE  $\text{CH}_3\text{OH}$  - AIR  
INFLUENCE DE  $\text{H}_2\text{S}$



50376  
1990  
77

69 567

50376  
1990  
77

A mes parents  
A toute ma famille  
A Laurent



A Josy  
A François et Mathieu

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres Artois dans le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA CNRS 876) dirigé par Monsieur L.R. Sochet, Directeur de Recherche au CNRS.

Je tiens tout particulièrement à lui exprimer ma sincère et amicale gratitude pour m'avoir initié à la recherche en accordant toujours une place privilégiée et en soutenant constamment ce travail avec beaucoup de compétence et d'amitié.

Que Monsieur M. Bridoux, Professeur à l'Université de Lille I, soit assuré de ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur P.J. Van Tiggelen, Professeur à l'Université de Louvain et Monsieur D. Puechberty, Professeur à l'Université de Rouen, spécialistes reconnus dans le domaine de l'analyse de la structure de flammes, de l'honneur qu'ils me font en jugeant ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur J.P. Bonnelle, Professeur à l'Université de Lille I et Monsieur G. Claus, Chef de Projet au Centre de Recherche Elf-Solaize, aient accepté de participer à ce jury et je les en remercie vivement.

C'est un témoignage d'amitié que je rends à Michel Carlier pour l'aide précieuse qu'il m'a constamment apportée tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je remercie également Pascal Devolder avec qui certains travaux ont été publiés. Je n'oublierai pas Paul Milon dont les connaissances dans le domaine de l'informatique et de la programmation m'ont beaucoup aidé.

Mon travail a été grandement facilité par Michel Clément et Daniel Claeys qui ont usiné les pièces mécaniques de notre appareillage avec un soin particulier.

Je tiens à remercier très chaleureusement tout le personnel technique du laboratoire. Bravo à Gabriel Maille pour sa compétence dans le travail du verre, à Bernard Lhoyez qui avec sa bonne humeur habituelle a réalisé l'ensemble des dessins, à Béatrice Bailleul qui a assuré intégralement la dactylographie de ce mémoire avec patience, gentillesse et dévouement, à Christiane Calonne pour la réalisation des publications et à

Patrick Bartier pour sa constante disponibilité. Je remercie également très sincèrement Mariska Lemenu, Hervé Trullard, Michel Navrez et Robert Moreau pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

Enfin, c'est avec grand plaisir que je remercie Madame L. Sainleger qui avec son habituel sourire a assuré la reproduction et la finition de ce mémoire.

Il m'est particulièrement agréable d'associer à ces remerciements l'ensemble du laboratoire ; que tous trouvent ici l'expression de ma sympathie.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------	---

### CHAPITRE I

#### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I - LA COMBUSTION DU METHANOL	5
II - LA COMBUSTION DES COMPOSES SOUFRES	
1 - Combustion des composés soufrés dans les flammes	15
2 - Addition de composés soufrés dans les flammes	17
a - Equilibre partiel dans les gaz brûlés	17
b - Température de flamme	18
c - Formation de SO <sub>2</sub>	19
d - Catalyse de recombinaison radicalaire par SO <sub>2</sub>	19
III - CONCLUSION	23

### CHAPITRE II

#### DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

I - LE DISPOSITIF D'ALIMENTATION DU BRULEUR	24
II - LE BRULEUR A FLAMME PLATE	24
III - LE SYSTEME DE PRELEVEMENT	28
IV - LE SYSTEME D'ANALYSE	29
V - CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES FLAMMES ETUDIEES	30
VI - CONCLUSION	32

## CHAPITRE III

### DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES ATOMES ET DES RADICAUX PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

I - HISTORIQUE DE L'UTILISATION DE LA RPE POUR L'ETUDE DES FLAMMES	33
II - SPECTRE RPE DES ESPECES PARAMAGNETIQUES DETECTEES	
1 - Cas de l'atome d'hydrogène	36
2 - Cas de l'atome d'oxygène	36
3 - Cas des atomes de chlore et de brome	37
4 - Cas de la molécule d'oxygène	38
5 - Cas du radical OH	38
6 - Cas du radical SO	38
7 - Cas du radical SH	42
8 - Cas de l'oxyde d'azote NO	42
III - CHOIX DES CONDITIONS SPECTROSCOPIQUES	
1 - Choix de la puissance microonde P	43
2 - Choix de l'amplitude de modulation $H_m$	43
3 - Tableau récapitulatif des conditions d'étude spectroscopique	44
IV - MESURE DES FRACTIONS MOLAIRES EN ESPECES PARAMAGNETIQUES	
1 - Expression de la concentration de spins	44
2 - Facteurs de calibrage des différentes espèces	47
3 - Mesure de l'aire sous la courbe d'absorption	51
IV - DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES ATOMES ET DES RADICAUX DANS LA FLAMME	
1 - Durée de vie et temps de vol des espèces réactives	52
2 - Réactions parasites pouvant modifier la fraction molaire X d'une espèce pendant le temps de vol	54
a) - Réactions de rupture hétérogène à la paroi	54
b) - Réactions avec une molécule M	55
c) - Réactions biradicalaires	55
3 - Protocole expérimental utilisé :	56
La méthode d'extrapolation à pression nulle	
4 - Modélisation de l'évolution des espèces dans la sonde	61
5 - Remarques	64

V - CONCLUSION	66
----------------	----

## CHAPITRE IV

### DETERMINATION DES PROFILS DE TEMPERATURE

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	68
II - CORRECTIONS DES PERTES PAR CONDUCTION ET PAR RADIATION	68
III - SUPERPOSITION DES PROFILS DE TEMPERATURE ET DE FRACTIONS MOLAIRES	
1 - Influence de la présence de la sonde sur la température mesurée	73
2 - Détermination du profil de température dans les conditions de prélèvement	75
IV - DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EXPANSION LATRALE DE LA FLAMME	75
V - CONCLUSION	78

## CHAPITRE V

### ANALYSE DE LA STRUCTURE DE FLAMME TRAITEMENT DES DONNEES ET MODELISATION

I - LA THEORIE DES FLAMMES UNIDIMENSIONNELLES	79
1 - Equations de transport	80
2 - Traitement des équations de bilan	82
a) - Traitement analytique des résultats expérimentaux	82
b) - Traitement numérique de la flamme	84
II - CODES DE CALCUL DEVELOPPES POUR L'ANALYSE DES FLAMMES	85
1 - La librairie de programmes CHEMKIN	85
a) - Structure de CHEMKIN	86
b) - Les données thermodynamiques	86
c) - Les données de transport	90
d) - La vitesse de diffusion $V_k$	91
2 - Le programme de calcul des vitesses globales d'évolution des espèces : CALFLA	91

a) - Structure de CALFLA	92
b) - Tests de calcul et bilans expérimentaux	93
3 - Le programme de modélisation de flamme : PREMIX	96
a) - Méthode de résolution numérique	
$\alpha$ - <i>Approximation et estimations de départ</i>	98
$\beta$ - <i>Méthode de Newton amortie</i>	100
$\gamma$ - <i>Adaptation du maillage</i>	103
$\delta$ - <i>Méthode dépendant du temps</i>	104
b) - Analyses de sensibilité	
$\alpha$ - <i>Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre</i>	105
$\beta$ - <i>Analyse de sensibilité brute</i>	106
$\gamma$ - <i>Analyse des chemins réactionnels</i>	107
III - METHODE ADOPTEE POUR L'ANALYSE DE LA STRUCTURE DE FLAMME	107
IV - CONCLUSION	110

## CHAPITRE VI

### RESULTATS ET DISCUSSION

I - CORRECTION DES PROFILS DE FRACTIONS MOLAIRES EXPERIMENTAUX : ADSORPTION DE L'EAU	111
II - FLAMMES METHANOL-AIR	
1 - Mécanisme chimique postulé	
a) - Etablissement d'un schéma cinétique simplifié	115
b) - Description du mécanisme réduit proposé	116
$\alpha$ - <i>Réactions du méthanol</i>	119
$\beta$ - <i>Réactions de <math>CH_2OH</math>, <math>CH_3O</math> et <math>CH_3</math></i>	120
$\gamma$ - <i>Réactions du formaldéhyde <math>CH_2O</math></i>	121
$\delta$ - <i>Réactions du radical formyle</i>	122
$\epsilon$ - <i>Réactions de l'oxyde de carbone</i>	123
$\rho$ - <i>Réactions du système hydrogène/oxygène</i>	123
2 - Résultats et discussion	
a) - Profils de température $T(z)$	125
b) - Fractions molaires $X_k(z)$	126

$\alpha$ - Equilibre partiel dans les gaz brûlés	131
$\beta$ - Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux et simulés	133
$\gamma$ - Comparaison avec d'autres mécanismes	136
$\delta$ - Influence du facteur de richesse	140
c) - Vitesses globales d'évolution des espèces $R_k(z)$	141
$\alpha$ - Tests de calcul des vitesses globales et bilans matière	142
$\beta$ - Calcul de la constante de vitesse de la réaction $H + O_2 \rightarrow O + OH$	144
$\gamma$ - Comparaison des vitesses globales d'évolution expérimentales et simulées	147
d) - Analyse chimique du mécanisme réduit proposé	151
$\alpha$ - Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre	151
$\beta$ - Analyse des chemins réactionnels	154
III - FLAMME METHANOL-AIR STOECHIOMETRIQUE DOPEE PAR LE SULFURE D'HYDROGENE	
1 - Mécanisme chimique réduit postulé	
a) - Etablissement d'un schéma cinétique simplifié	173
b) - Description du mécanisme réduit proposé pour décrire la chimie du soufre	173
$\alpha$ - Réactions du sulfure d'hydrogène	175
$\beta$ - Réactions du radical SH	176
$\gamma$ - Réactions du soufre S	176
$\delta$ - Réactions du radical SO	177
2 - Résultats et discussion	
a) - Profils de température $T(z)$	178
b) - Fractions molaires $X_k(z)$	181
$\alpha$ - Equilibre partiel dans les gaz brûlés	181
$\beta$ - Profils expérimentaux	182
$\gamma$ - Comparaison des profils expérimentaux et simulés	186
$\delta$ - Influence de la quantité de $H_2S$ ajouté à la flamme	189
c) - Vitesses globales d'évolution des espèces $R_k(z)$	191
$\alpha$ - Tests de calcul et bilans matière	191

<i>β - Comparaison des vitesses globales expérimentales et simulées</i>	192
d) - Analyse chimique du mécanisme réduit proposé	194
<i>α - Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre</i>	194
<i>β - Analyse des chemins réactionnels</i>	196
e) - Calcul de la constante de vitesse de la réaction $SO + OH \rightarrow SO_2 + H$	204
IV - CONCLUSION	206

CONCLUSION GENERALE	210
---------------------	-----

REFERENCES	213
------------	-----

## ANNEXES

ANNEXE I	226
----------	-----

### ANALYSE DES PRODUITS MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

ANNEXE II	233
-----------	-----

### LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE EN PHASE GAZEUSE

I - PRINCIPES DE L'ANALYSE PAR RPE ET APPAREILLAGE

II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ESPECES PARAMAGNETIQUES DETECTEES

- 1 - Règles de sélection
- 2 - Cas de l'atome d'hydrogène
- 3 - Cas de l'atome d'oxygène

- 4 - Cas des atomes de chlore et de brome
- 5 - Cas de la molécule d'oxygène
- 6 - Cas du radical hydroxyle OH
- 7 - Cas du radical SO
- 8 - Cas du radical SH
- 9 - Cas de l'oxyde d'azote NO

### ANNEXE III

244

#### CALCUL DES PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS CHEMKIN

- I - VISCOSITES
- II - CONDUCTIVITES THERMIQUES
- III - COEFFICIENTS DE DIFFUSION
- IV - RAPPORT DE DIFFUSION THERMIQUE

#### PRINCIPALES PUBLICATIONS

249

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

La plupart des carburants liquides, tels que l'essence, sont des mélanges de paraffines, d'oléfinés et d'aromatiques. Depuis l'invention du moteur à combustion interne, on sait que les alcools peuvent être utilisés comme carburants de remplacement dans les moteurs. Bien que les ressources pétrolières soient importantes, elles ne sont pas inépuisables. Déjà dans les années 50, on avait pensé avoir recours à l'alcool, mais comme le pétrole brut n'était pas cher, les partisans de mélanges alcool-essence ont abandonné le projet. Au milieu des années 1970, avec la crise de l'énergie, on évoque à nouveau la possibilité d'utiliser l'alcool comme carburant. Au Brésil on modifie alors l'agriculture de régions entières et on équipe le parc automobile pour utiliser l'éthanol produit à base de canne à sucre. Ce n'est qu'en 1980 que le gouvernement français se propose de développer la production de nouveaux carburants afin de réduire de 25 à 50% (d'ici 1990!) la consommation pétrolière de la France : le plan Carburol (1981) avait pour but de rechercher les produits d'origine nationale substituables aux hydrocarbures. L'Institut Français du Pétrole a montré que des composés oxygénés, éthers et alcools (méthanol, éthanol, mélange acétone-butanol), étaient les plus aptes à être employés purs ou en mélange avec l'essence. L'adjonction de ces composés à l'essence traditionnelle répond de plus à deux problèmes conjoncturels très différents. Pour des raisons de protection de l'environnement, la Commission des Communautés Européennes proposait la mise sur le marché d'une essence sans plomb au 1<sup>er</sup> Octobre 1989. L'addition de méthanol, d'éthanol et d'autres composés à l'essence pourrait - partiellement - pallier la diminution d'indice d'octane qu'entraîne la suppression des composés de plomb. D'autre part il est possible de produire certains de ces composés oxygénés à partir de la biomasse ou de matières premières autres que le pétrole : production de méthanol à partir du gaz naturel, du charbon ou du bois, production d'éthanol ou de mélange acétone-butanol par divers procédés de fermentation des sucres, de betteraves par exemple. Cette voie permettrait à certains pays de résorber partiellement

leurs excédents agricoles et de diversifier leurs sources d'approvisionnement en énergie.

L'un des principaux avantages de ces composés oxygénés est la valeur élevée de leur indice d'octane, presque toujours supérieur à 100, plus grand que celui du supercarburant compris entre 96 et 99. Leur pouvoir combustible plus faible, qui se traduirait par une augmentation de la consommation du véhicule, est cependant compensé par une vitesse de combustion plus grande. La température de vaporisation des alcools est toutefois plus élevée ce qui contraint de modifier les carburateurs ; cependant pour des teneurs en alcool allant jusqu'à 10% les moteurs récents conviennent et ne nécessitent aucune modification. Après distillation le méthanol et l'éthanol contiennent de l'eau qui provoque des effets de démixion à basse température dans les mélanges. L'adjonction d'ABE (mélange contenant 30% acétone, 65% de butanol et 5% d'éthanol), miscible à l'essence et aux alcools, s'est révélée la meilleure solution pour limiter ce phénomène.

En 1989, des mélanges carburant sans plomb-alcool ont été introduits sur le marché européen. L'utilisation de carburants oxygénés de ce type (essence + M3ABE2 : 3% méthanol + 2% ABE ou essence + M3TBA2 : 3% méthanol + 2% alcool tertobutylique) ne nécessite pas la modification des circuits de distribution, ni celle des véhicules en circulation qui peuvent fonctionner aussi bien à l'essence classique qu'au carburant oxygéné. Ces taux de substitution sont suffisamment faibles et n'entraînent ni augmentation de consommation en carburant, ni diminution des performances des véhicules.

En Octobre 1989, le Président Bush proposait à l'industrie automobile américaine de renouveler le parc automobile d'ici 1997 en fabriquant plus d'un million de voitures propres par an qui puissent rouler avec du méthanol pur ou ajouté à l'essence (10%), pour tenter de résorber les problèmes de pollution urbaine dans la plupart des grandes villes américaines. Le méthanol, moins volatil que l'essence, contribue moins à la formation des brouillards urbains. De plus c'est un carburant relativement "propre" qui produit moins d'émissions d'oxydes d'azote et de particules de suie que l'essence. Cependant le méthanol n'a pas que des avantages et le projet du président américain se heurte à certaines réticences de la part des industriels : en effet le méthanol est très

corrosif et il doit être transporté dans des cuves en inox ou véhiculé dans des canalisations spéciales en téflon. De plus s'il est adsorbé il peut provoquer des troubles graves (cécité) et même la mort. Lorsqu'il brûle, le méthanol forme du formaldéhyde qui peut devenir une substance dangereuse (cancérogène).

Un autre inconvénient important peut apparaître lorsque des composés à base de soufre sont présents dans les pétroles. Il est connu depuis longtemps que le soufre, présent dans les carburants dérivés du pétrole, accroît le cognement dans les moteurs en diminuant les propriétés antidétonantes des additifs. De plus beaucoup de composés soufrés, tels que les oxydes  $SO_2$  et  $SO_3$ , sont sources de pollution et potentiellement corrosifs. La pollution atmosphérique par ces oxydes de soufre émis par les usines, les dépôts et la corrosion dans les installations industrielles par l'acide sulfurique et les sulfates alcalins formés dans les gaz de combustion limitent sérieusement l'exploitation des ressources industrielles mondiales. Plutôt que la suppression complète du soufre, procédé au coût très élevé, il peut être intéressant de rechercher des additifs appropriés pour réduire et peut-être éliminer les effets indésirables dus à la présence du soufre.

Pour toutes ces raisons l'étude de l'oxydation du méthanol et des composés soufrés a suscité et suscite encore à l'heure actuelle de nombreux travaux de recherche notamment au niveau des processus fondamentaux qui permettent de décrire les mécanismes chimiques contrôlant leur évolution. Le chapitre I du mémoire est consacré à une étude bibliographique des principaux travaux effectués et des problèmes qui se posent encore à l'heure actuelle dans ce domaine de recherche.

L'analyse de la structure de flamme est une méthode qui permet d'une part d'accéder à des domaines de température élevés et d'autre part d'établir les profils de concentration des différentes espèces, stables et réactives, à l'origine des processus de combustion.

Notre étude a pour but de contribuer à l'élaboration d'un mécanisme chimique, relativement simple et mis à jour en tenant compte des données cinétiques les plus récentes, qui puisse rendre compte de la

combustion du méthanol, éventuellement en présence de soufre, dans des flammes de richesses différentes.

Notre approche expérimentale combine la technique du prélèvement par sonde et l'analyse simultanée des espèces moléculaires par chromatographie et celle des espèces réactives H, O, OH, SO,... par résonance paramagnétique électronique en phase gazeuse. Le chapitre II est une description du dispositif expérimental mis au point. Le chapitre III est consacré à la méthode utilisée pour déterminer les fractions molaires des atomes et des radicaux par RPE et à la description de la méthode d'extrapolation à pression nulle proposée pour tenir compte de la destruction des espèces dans la sonde et pour aboutir à une mesure qui soit la plus représentative possible du milieu réactionnel, c'est-à-dire de la flamme. La méthode d'analyse des produits moléculaires par chromatographie en phase gazeuse est décrite dans l'annexe I. Pour tenir compte des pertes thermiques dues à la présence de la sonde, la température, mesurée par thermocouple, est déterminée dans les conditions de prélèvement des échantillons ; les différentes techniques de correction employées sont détaillées dans le chapitre IV.

Le chapitre V traite des différents moyens de calcul que nous avons développés ou adaptés, autour d'un même formalisme (CHEMKIN) et des différentes bases de données de la SANDIA (USA), pour exploiter les données expérimentales d'une flamme : calcul des vitesses globales d'évolution des espèces (CALFLA) et modélisation de la flamme (PREMIX).

Le chapitre VI est consacré à la présentation et à l'interprétation des différents résultats obtenus pour des flammes méthanol-air de différentes richesses et dans le cas d'une flamme méthanol-air stoechiométrique dopée par le sulfure d'hydrogène. Nous proposerons, dans chacun des cas, un schéma réactionnel qui puisse rendre compte des profils de fractions molaires et de vitesses globales d'évolution des espèces détectées. Une analyse des chemins réactionnels principaux complète l'étude, dans le cas du modèle, pour chacune des espèces étudiées.

Enfin dans l'annexe II nous présentons le principe de l'analyse par RPE ainsi qu'une étude spectroscopique détaillée des espèces paramagnétiques détectées en phase gazeuse : H, O, Cl, Br, O<sub>2</sub>, OH, SO, SH et NO. L'annexe III rappelle les méthodes de calcul des données de transport sous CHEMKIN.

**CHAPITRE I**

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I - LA COMBUSTION DU METHANOL : DIFFERENTS MECANISMES PROPOSES.

Les premiers travaux entrepris par Bell et Tipper (1956) ont concerné son oxydation de basse température (300K-600K) dans des réacteurs statiques. A plus haute température (1500K-2000K), Wiser et Hill (1955) et De Wilde et Van Tiggelen (1968) ont mesuré les vitesses de combustion et les températures de flammes méthanol-air. Des études en tube à choc ont également été effectuées par Cooke et col. (1971) et par Bowman (1975) tandis que Smith et Gordon (1956) déterminaient les concentrations des produits formés dans des flammes de diffusion méthanol-air.

Bowman (1975) a étudié l'oxydation du méthanol dans un domaine de température élevé compris entre 1545K et 2180K : les concentrations des espèces CO, H<sub>2</sub>O, OH et O ont été mesurées en utilisant différentes techniques spectroscopiques telles que l'absorption et l'émission. Bowman fut le premier à proposer un mécanisme détaillé (Tableau I.1a) comportant 28 réactions élémentaires et 15 espèces chimiques, pour comparer des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par modélisation. Dans ce mécanisme la réaction de décomposition thermique du méthanol, son attaque par les radicaux H, O et OH ainsi que la décomposition de l'intermédiaire CH<sub>2</sub>OH (ou CH<sub>3</sub>O) sont les plus sensibles aux profils de concentrations simulés. Ce schéma réactionnel a ensuite été utilisé pour étudier la pyrolyse et l'oxydation du méthanol, à températures intermédiaires (800K-1600K) et pression atmosphérique, dans un réacteur adiabatique en écoulement turbulent (Aronowitz et col., 1978) et dans des flammes basse-pression (Akrich et col., 1978), mais dans chaque cas plusieurs constantes de vitesse ont dû être ajustées et des étapes réactionnelles ajoutées pour pouvoir rendre compte des résultats expérimentaux.

Aronowitz et col. (1978) ont utilisé les données expérimentales des produits CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et des intermédiaires H<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>O obtenus par chromatographie, pour développer un mécanisme semi-global qui puisse reproduire la vitesse de disparition du méthanol avec seulement deux étapes : CH<sub>2</sub>OH + O<sub>2</sub> = CO + 2H<sub>2</sub>O et CO + 1/2O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>. Ce modèle permet



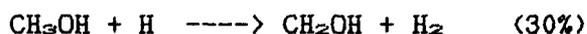
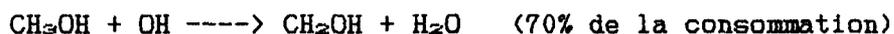
également de décrire l'oxydation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $\text{CO}_2$  et il utilise des expressions semi-globales appropriées pour simuler les autres résultats expérimentaux. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus en utilisant un mécanisme d'oxydation (Tableau I.1b) plus complet basé sur le schéma réactionnel de Bowman, comprenant 37 réactions réversibles qui mettent en jeu 17 espèces et incluant la chimie du radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2$ . L'importance de  $\text{HO}_2$  a été mise en évidence dans la zone de températures étudiées, et plus particulièrement son rôle sur la formation du radical hydroxyle  $\text{OH}$  par l'intermédiaire des réactions  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = 2 \text{OH} + \text{M}$ .

Akrich et col. (1978) ont étudié des flammes de prémélange  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air, basse pression (80 Torr) et de richesses comprises entre 0,82 et 1,50, par la technique de prélèvement par microsonde couplée à une détection par chromatographie en phase gazeuse. Pour chaque flamme, les profils de fraction molaire et les vitesses globales d'évolution  $R_k$  des espèces majoritaires stables ont été déterminées, les concentrations des espèces instables telles que  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  étant calculées à partir des vitesses globales  $R_k$  précédentes et d'un mécanisme chimique type Bowman (Tableau I.1c), comprenant 21 réactions élémentaires et 13 espèces et pour lequel les constantes de vitesse proviennent de sources différentes. Dans ce mécanisme, l'évolution de l'atome d'hydrogène est liée à la réaction de ramification  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  (1) et sa concentration est calculée par la relation  $[\text{H}] = -R_{\text{O}_2}/(k_1[\text{O}_2])$ . La concentration du radical  $\text{OH}$ , principalement formé par la réaction  $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  (2) est calculée par la relation  $[\text{OH}] = (R_{\text{CO}_2} + k_{-2} [\text{CO}_2][\text{H}])/k_2 [\text{CO}]$ . Le profil de l'atome d'oxygène est déterminé en le supposant entièrement formé et consommé par la séquence  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  (1),  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$  (3),  $\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$  (4) et  $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$  (5), de sorte que  $[\text{O}] = (-R_{\text{O}_2})/(k_3[\text{CH}_3\text{OH}] + k_4[\text{H}_2] + k_5[\text{H}_2\text{O}])$ . A partir de l'évolution des espèces  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  simulées, les constantes de vitesse de quelques réactions élémentaires ont pu être calculées. Westbrook et Dryer (1979) ont montré que parmi les estimations faites par Akrich et col. certaines étaient incorrectes. En particulier le fait que la consommation de  $\text{O}_2$  soit contrôlée uniquement par la réaction  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ . Bien que cette réaction soit celle qui consomme principalement  $\text{O}_2$  dans les gaz brûlés, dans le front de flamme les réactions  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  et  $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$

Jouent un rôle important et sont compétitives avec la ramification, tandis qu'à basse température c'est la réaction  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$  qui prend beaucoup d'importance. De plus dans l'analyse faite par Akrich et col., la réaction inverse  $O + OH \rightarrow H + O_2$  n'a pas été prise en compte alors qu'elle peut jouer un rôle significatif dans n'importe quelle zone de la flamme. D'autre part des réactions importantes telles que les réactions de  $CH_2O$ ,  $CH_3$ ,  $CHO$  et  $HO_2$  avec l'atome d'oxygène ou celles mettant en jeu les espèces  $HO_2$  et  $H_2O_2$  ont été ignorées. Bien que ces omissions n'affectent pas les profils de concentration des espèces majoritaires, il peut y avoir des doutes sur la précision des profils des espèces radicalaires minoritaires reportées.

Vestbrook et Dryer (1979, 1980) ont proposé un mécanisme d'oxydation du méthanol très détaillé, incluant la chimie des espèces carbonées telles que  $CH$ ,  $C_2H$ ,  $CH_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_6$  et mettant en jeu 26 espèces chimiques dans 84 réactions réversibles (Tableau I.2 et I.3). Les constantes de vitesse des réactions  $CH_3OH + M \rightarrow CH_3 + OH + M$ ,  $CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$ ,  $CH_3OH + H \rightarrow CH_2OH + H_2$ ,  $CH_3OH + H \rightarrow CH_3 + H_2O$  et  $CH_2OH + M \rightarrow CH_2O + H + M$  ont été calculées et ajustées à partir des mesures expérimentales en tube à choc de Bowman (1975) ou en réacteur à écoulement turbulent effectuées par Aronowitz et col. (1978). Les autres constantes de vitesse proviennent de différentes sources de données. Les modèles obtenus reproduisent relativement bien les résultats expérimentaux dans des domaines de température compris entre 1000K et 2080K, pour des pressions de l'ordre de 1 à 5 atmosphères et des facteurs de richesse variant de 0,05 à 3. Ce mécanisme a également été utilisé pour calculer des vitesses de flamme laminaire de mélanges  $CH_3OH$ -Air et les comparer avec les valeurs expérimentales déterminées par Metghalchi et Keck (1977).

Vandooren et col. (1979), Vandooren et Van Tiggelen (1981) ont utilisé la technique expérimentale d'échantillonnage par faisceau moléculaire couplée à une analyse par spectrométrie de masse pour étudier à basse pression (40 Torr) la structure de flammes pauvres de prémélange  $CH_3OH-O_2$ ,  $CH_3OH-O_2-Ar$  et  $CH_3OH-H_2-O_2$ . Dans ces conditions les principales voies de consommation du méthanol ont été mises en évidence



Methanol oxidation mechanism. Reaction rates in cm<sup>3</sup>-mole-sec-kcal units,  $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$

Rate				Rate					
Reaction	log A	n	E <sub>a</sub>	Reaction	log A	n	E <sub>a</sub>		
1	CH <sub>3</sub> OH + M → CH <sub>3</sub> + OH + M	18.5	0	80.0	59	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	2.7	3.5	5.2
2	CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + HO <sub>2</sub>	13.6	0	50.9	60	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + OH → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	13.8	0	2.4
3	CH <sub>3</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	12.6	0	2.0	61	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + O → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + OH	13.4	0	6.4
4	CH <sub>3</sub> OH + O → CH <sub>3</sub> OH + OH	12.2	0	2.3	62	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	13.6	0	38.0
5	CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub>	13.5	0	7.0	63	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	12.0	0	5.0
6	CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	12.7	0	5.3	64	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	17.5	0	35.6
7	CH <sub>3</sub> OH + CH <sub>3</sub> → CH <sub>2</sub> OH + CH <sub>4</sub>	11.3	0	9.8	65	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + O → CH <sub>3</sub> + HCO	13.0	0	1.1
8	CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.8	0	19.4	66	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H + M	17.6	0	98.2
9	CH <sub>3</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	13.4	0	29.0	67	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	13.8	0	6.0
10	CH <sub>3</sub> OH + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	12.0	0	6.0	68	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + OH → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	14.0	0	3.5
11	CH <sub>4</sub> + M → CH <sub>3</sub> + H + M	17.1	0	88.4	69	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O → CH <sub>2</sub> O + CH <sub>2</sub>	13.4	0	5.0
12	CH <sub>4</sub> + H → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	14.1	0	11.9	70	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H + M	16.5	0	40.5
13	CH <sub>4</sub> + OH → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	3.5	3.08	2.0	71	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + M → C <sub>2</sub> H + H + M	14.0	0	114.0
14	CH <sub>4</sub> + O → CH <sub>3</sub> + OH	13.2	0	9.2	72	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HCO + HCO	12.6	0	28.0
15	CH <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13.3	0	18.0	73	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H → C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub>	14.3	0	19.0
16	CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + OH	13.2	0	0.0	74	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + OH → C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> O	12.8	0	7.0
17	CH <sub>3</sub> + OH → CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	12.6	0	0.0	75	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O → C <sub>2</sub> H + OH	15.5	-0.6	17.0
18	CH <sub>3</sub> + O → CH <sub>2</sub> O + H	14.1	0	2.0	76	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + O → CH <sub>2</sub> + CO	13.8	0	4.0
19	CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O	13.4	0	29.0	77	C <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub> → HCO + CO	13.0	0	7.0
20	CH <sub>2</sub> O + CH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + HCO	10.0	0.5	6.0	78	C <sub>2</sub> H + O → CO + CH	13.7	0	0.0
21	CH <sub>3</sub> + HCO → CH <sub>4</sub> + CO	11.5	0.5	0.0	79	CH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HCO + OH	14.0	0	3.7
22	CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	12.0	0	0.4	80	CH <sub>2</sub> + O → CH + OH	11.3	0.68	25.0
23	CH <sub>2</sub> O + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	13.7	0	21.0	81	CH <sub>3</sub> + H → CH + H <sub>2</sub>	11.4	0.67	25.7
24	CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	12.0	0	6.0	82	CH <sub>2</sub> + OH → CH + H <sub>2</sub> O	11.4	0.67	25.7
25	CH <sub>2</sub> O + M → HCO + H + M	16.7	0	72.0	83	CH + O <sub>2</sub> → CO + OH	11.1	0.67	25.7
26	CH <sub>2</sub> O + OH → HCO + H <sub>2</sub> O	14.7	0	6.3	84	CH + O <sub>2</sub> → HCO + O	13.0	0	0.0
27	CH <sub>2</sub> O + H → HCO + H <sub>2</sub>	12.6	0	3.8					
28	CH <sub>2</sub> O + O → HCO + OH	13.7	0	4.6					
29	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.0	0	8.0					
30	HCO + OH → CO + H <sub>2</sub> O	14.0	0	0.0					
31	HCO + M → H + CO + M	14.2	0	19.0					
32	HCO + H → CO + H <sub>2</sub>	14.3	0	0.0					
33	HCO + O → CO + OH	14.0	0	0.0					
34	HCO + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	14.0	0	3.0					
35	HCO + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub>	12.5	0	7.0					
36	CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	7.1	1.3	-0.8					
37	CO + HO <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + OH	14.0	0	23.0					
38	CO + O + M → CO <sub>2</sub> + M	15.8	0	4.1					
39	CO <sub>2</sub> + O → CO + O <sub>2</sub>	12.4	0	43.8					
40	H + O <sub>2</sub> → O + OH	14.3	0	16.8					
41	H <sub>2</sub> + O → H + OH	10.3	1	8.9					
42	H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	13.5	0	18.4					
43	H <sub>2</sub> O + H → H <sub>2</sub> + OH	14.0	0	20.3					
44	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	13.0	0	1.8					
45	H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M	16.3	0	105.1					
46	H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	15.2	0	-1.0					
47	HO <sub>2</sub> + O → OH + O <sub>2</sub>	13.7	0	1.0					
48	HO <sub>2</sub> + H → OH + OH	14.4	0	1.9					
49	HO <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	13.4	0	0.7					
50	HO <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	13.7	0	1.0					
51	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	13.6	0	42.6					
52	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M	17.1	0	45.5					
53	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	12.2	0	3.8					
54	O + H + M → OH + M	16.0	0	0.0					
55	O <sub>2</sub> + M → O + O + M	15.7	0	115.0					
56	H <sub>2</sub> + M → H + H + M	14.3	0	96.0					
57	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	19.4	-1	88.3					
58	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>4</sub>	-0.3	4	8.3					

Mécanisme chimique d'oxydation du méthanol proposé par Westbrook et Dryer (1979, 1980)

Tableau I.2

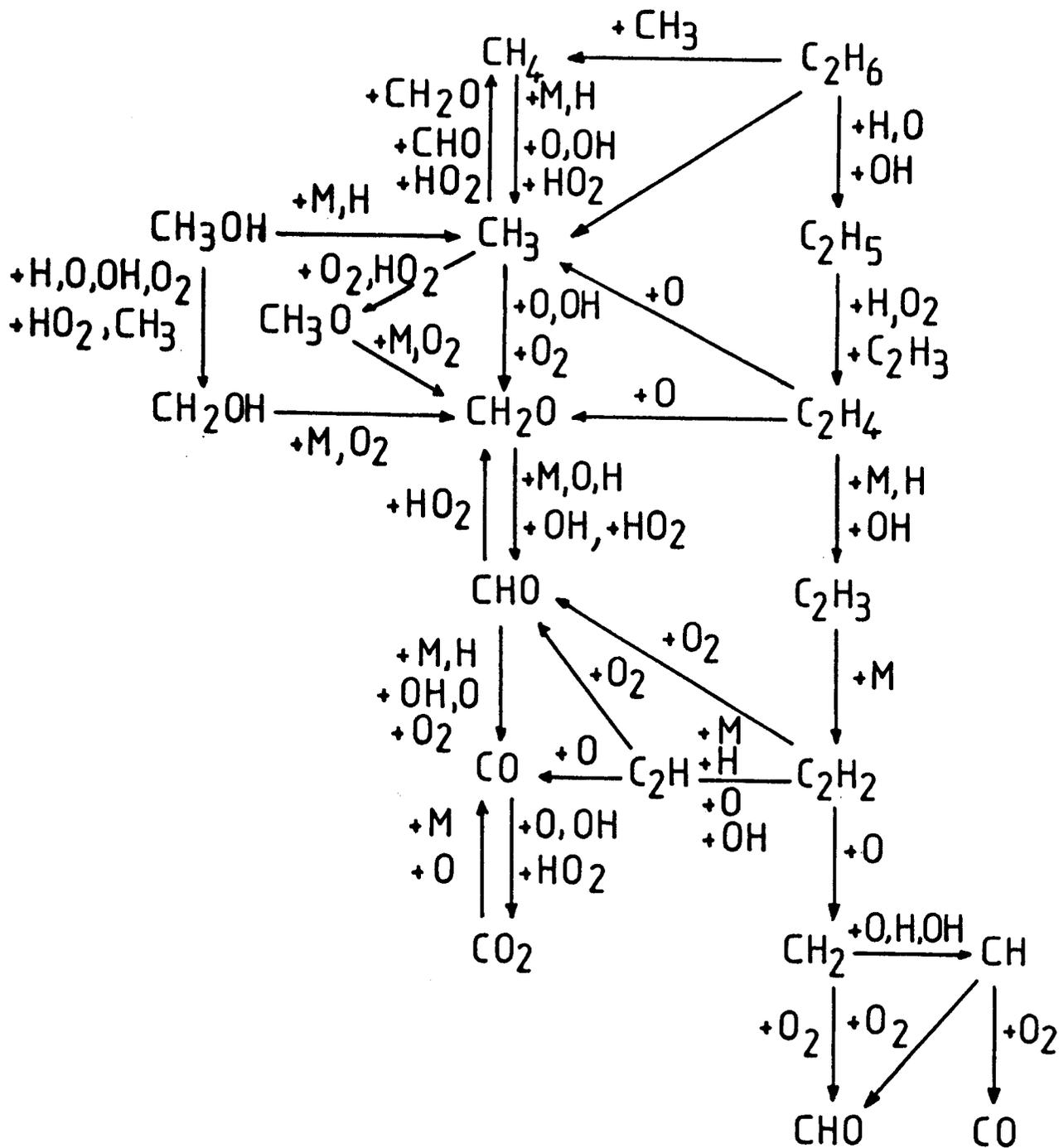


Schéma du mécanisme développé par Westbrook et Dryer (1979, 1980)

Tableau I.3

		<i>A</i>	<i>b</i>	<i>E</i>
(1)	H + O <sub>2</sub> → OH + O	2.40 E + 16	-0.91	69.1
(2)	O + OH → H + O <sub>2</sub>	8.10 E + 15	-0.91	0.0
(3)	O + H <sub>2</sub> → OH + H	1.50 E + 07	2.00	31.6
(4)	H + OH → O + H <sub>2</sub>	6.70 E + 06	2.00	23.3
(5)	OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	1.00 E + 08	1.60	13.8
(6)	H + H <sub>2</sub> O → OH + H <sub>2</sub>	4.60 E + 08	1.60	77.7
(7)	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	1.48 E + 09	1.14	0.0
(8)	H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	1.50 E + 10	1.14	72.2
(9)	H + O <sub>2</sub> + M' → HO <sub>2</sub> + M'	2.00 E + 18	-0.80	0.0
(10)	H + HO <sub>2</sub> → OH + OH	1.50 E + 14	0.0	4.2
(11)	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.50 E + 13	0.0	2.9
(12)	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.00 E + 13	0.0	0.0
(13)	OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	2.00 E + 13	0.0	0.0
(14)	CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	4.40 E + 06	1.50	-3.1
(15)	CO <sub>2</sub> + H → CO + OH	1.60 E + 14	0.0	110.1
(16)	CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.31 E + 12	0.0	81.2
(17)	H + CH <sub>3</sub> OH → H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> OH	4.00 E + 13	0.0	25.5
(18)	O + CH <sub>3</sub> OH → OH + CH <sub>2</sub> OH	1.00 E + 13	0.0	19.7
(19)	OH + CH <sub>3</sub> OH → H <sub>2</sub> O + CH <sub>2</sub> OH	1.00 E + 13	0.0	7.1
(20)	H + CH <sub>2</sub> OH → H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	2.00 E + 13	0.0	0.0
(21)	O <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> OH → HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	1.00 E + 13	0.0	30.1
(22)	CH <sub>2</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	1.00 E + 14	0.0	105.1
(23)	H + CH <sub>2</sub> O → CHO + H <sub>2</sub>	2.50 E + 13	0.0	16.7
(24)	O + CH <sub>2</sub> O → CHO + OH	3.50 E + 13	0.0	14.7
(25)	OH + CH <sub>2</sub> O → CHO + H <sub>2</sub> O	3.00 E + 13	0.0	5.0
(26)	H + CHO → CO + H <sub>2</sub>	2.00 E + 14	0.0	70.4
(27)	OH + CHO → CO + H <sub>2</sub> O	5.00 E + 13	0.0	0.0
(28)	O <sub>2</sub> + CHO → CO + HO <sub>2</sub>	3.00 E + 12	0.0	0.0
(29)	CHO + M' → CO + H + M'	7.00 E + 14	0.0	70.3
(30)	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → CHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.00 E + 12	0.0	33.5
(31)	CHO + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.00 E + 14	0.0	12.6
(32)	CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → CHO + HO <sub>2</sub>	2.00 E + 18	-0.75	202.3
(33)	OH + OH + M' → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M'	3.25 E + 22	-2.00	0.0
(34)	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.00 E + 12	0.0	0.0
(35)	H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	7.30 E + 11	0.0	78.1
(36)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.70 E + 12	0.0	15.7
(37)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> O + OH	1.00 E + 13	0.0	15.0
(38)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O → HO <sub>2</sub> + OH	2.80 E + 13	0.0	26.7
(39)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	7.00 E + 12	0.0	6.0
(40)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M' → OH + OH + M'	3.00 E + 17	0.0	190.0

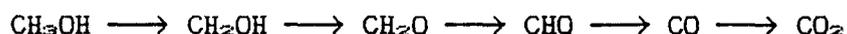
[M'] = 1.5[CO<sub>2</sub>] + 0.75[CO] + 6.5[H<sub>2</sub>O] + 1.0[H<sub>2</sub>] + 0.4[O<sub>2</sub>] + 0.4[N<sub>2</sub>] + 2.0[CH<sub>3</sub>OH].  $k = AT^b \exp(-E/RT)$ . A en cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. E en kJ.mol<sup>-1</sup>

Mécanisme chimique d'oxydation du méthanol proposé par Dove et Warnatz (1983).

Tableau I.4

et leurs paramètres cinétiques ont été mesurés entre 1000K et 2000K. Une étude particulière a également été menée sur les réactions du formaldéhyde et du radical méthylhydroxyle : les constantes de vitesse des réactions  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \text{ ----} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  et  $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \text{ ----} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{M}$  ont pu être déterminées dans le même domaine de température. D'autre part ces auteurs sont à l'origine de la détermination d'un grand nombre de constantes de vitesse de réactions élémentaires dans les flammes (Safieh et col., 1982 ; Bian et col., 1986 ; Vandooren et col., 1986).

Dove et Varnatz (1983) ont calculé des vitesses de flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air et proposé un mécanisme beaucoup plus simple constitué de 15 espèces chimiques et 40 réactions élémentaires (Tableau I.4). Le schéma classique du mécanisme de combustion du méthanol (Tableau I.5).



a été conservé lorsqu'on le compare aux autres mécanismes déjà proposés et seules quelques réactions élémentaires importantes sont équilibrées par leurs réactions inverses.

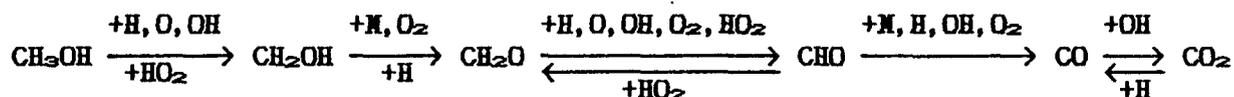
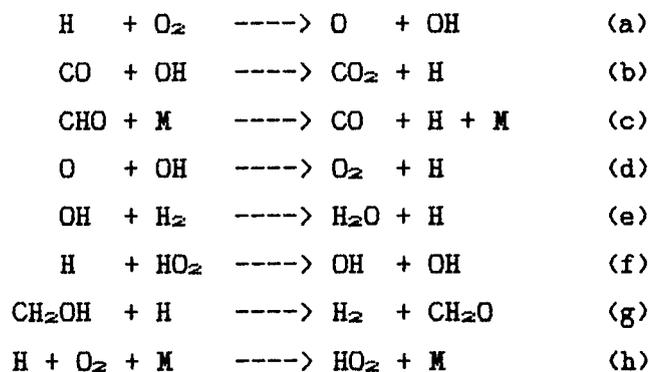


Schéma du mécanisme proposé par Dove et Varnatz (1983)

Tableau I.5

Une analyse de sensibilité a montré que les huit réactions, données par ordre d'importance décroissante,



influencent le plus la vitesse et la structure de flammes  $\text{CH}_3\text{OH-Air}$ , dans le cas de mélanges stoechiométriques étudiés dans le domaine de pression 0,0625-16 atmosphères. La mobilité de l'atome d'hydrogène dans ce type de flammes est très sensible à ces réactions notamment à cause de l'influence qu'elles ont sur la ramification (réactions a, d, f, g, h) ou la transformation d'autres radicaux en hydrogène atomique (réactions b, c, e). La comparaison des résultats expérimentaux et simulés conclut qu'il est particulièrement important de connaître avec précision les constantes de vitesse des réactions  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  et  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  ainsi que celles des réactions de haute température des radicaux  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CHO}$ .

Depuis 1983, la plupart des travaux effectués sur le méthanol ont concerné la discussion et la validation dans un plus grand domaine d'application des mécanismes proposés par Westbrook-Dryer et par Dove-Warnatz .

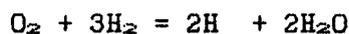
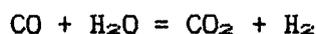
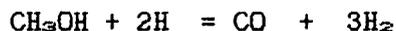
Noda et col. (1984), Taniguchi et col. (1987 a, b, c) ont étudié des flammes de prémélange  $\text{CH}_3\text{OH-O}_2\text{-Ar}$ , stabilisées entre 0,1 et 1 atmosphère et éventuellement dopées par  $\text{CS}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , en utilisant la technique de prélèvement par sonde couplée à une analyse par résonance paramagnétique électronique (pour  $\text{NO}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{CS}_2$ ) et par spectrométrie de masse (pour  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SO}_2$ ). Sauf en ce qui concerne leur localisation, les profils de concentration expérimentaux sont en bon accord avec ceux obtenus par modélisation en utilisant le mécanisme complet de Westbrook et Dryer. Le mécanisme proposé par Dove et Warnatz est validé par une étude cinétique basée sur la comparaison des vitesses de formation et de disparition expérimentales et simulées.

Andersson et col. (1984), Olsson et Andersson (1987), Olsson et col. (1986, 1987) ont comparé une version révisée du mécanisme de Westbrook-Dryer, réduite à 18 espèces chimiques et 55 réactions réversibles (en éliminant principalement les réactions mettant en jeu les espèces  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) avec le schéma proposé par Dove-Warnatz. La justification des deux mécanismes est effectuée à basse pression (40 et 80 Torr) pour des flammes  $\text{CH}_3\text{OH-Air}$  échantillonnées par un faisceau moléculaire couplé à un spectromètre de masse. Les résultats obtenus montrent que de grosses différences existent entre les deux modèles : (1) localisation différente des profils de concentration le long de la zone

réactionnelle, (2) les constantes de vitesse utilisées par Westbrook-Dryer pour les réactions importantes  $\text{CHO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  et  $\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$  sont trop faibles et hors du domaine d'incertitude des valeurs recommandées (Westbrook et col., 1977) et (3) pour la réaction de ramification  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ , on constate que la constante d'équilibre calculée à partir des données thermodynamiques est différente (facteur  $\approx 2$  à 1610K) du rapport des constantes de vitesse directe et inverse utilisées dans le mécanisme de Dove et Warnatz.

A ce sujet, Norton et Dryer (1989) ont très récemment proposé une version complètement révisée de leur mécanisme, en ce qui concerne les constantes de vitesse, en tenant compte des nouvelles données thermodynamiques calculées par la SANDIA (Kee et col., 1987) et des constantes de vitesse recommandées les plus récentes et surtout en ajustant certaines constantes jusqu'à des facteurs multiplicatifs 180 et 160 pour les réactions  $\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$  et  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  ou 4 pour la réaction de décomposition de CHO,  $\text{CHO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ .

En utilisant un autre type d'approche de la modélisation, Paczko et col. (1986) ont obtenu, en partant d'un mécanisme complexe plus général d'oxydation des hydrocarbures (Warnatz, 1984b), un schéma réduit quasi-global comportant uniquement les quatre étapes suivantes :



pour décrire l'évolution des espèces  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La procédure de réduction du mécanisme utilise des approximations d'état stationnaire pour calculer tous les intermédiaires autres que  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{H}$ . Ainsi pour le calcul de l'oxygène atomique on ne tient compte que des réactions  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  et  $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$ , le radical hydroxyle  $\text{OH}$  étant déterminé par l'équilibre partiel de la réaction  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ . Toutes les autres espèces sont calculées à partir du mécanisme initial plus complet en exprimant leurs vitesses de formation et de disparition.

Hamins et Seshadri (1986) ont étudié expérimentalement et par simulation l'influence des alcools sur la combustion de mélanges d'hydrocarbures dans des flammes de diffusion : on constate que le méthanol

est plus réactif que l'éthanol ou le butanol et que les mélanges heptane-toluène sont plus réactifs lorsque la quantité de méthanol ajouté augmente.

Seshadri et col. (1989) ont modélisé la structure et les mécanismes d'extinction de flammes de diffusion stabilisées à pression atmosphérique, entre deux courants gazeux de méthanol et d'air, en utilisant deux mécanismes chimiques différents mettant en jeu 15 espèces impliquées dans 37 réactions réversibles dont les constantes de vitesse proviennent de différentes sources (Warnatz 1981, 1984b ; Paczko et col., 1986 ; Westbrook et Dryer, 1979, 1980, 1981a). La modélisation montre que la flamme se divise en trois régions principales : (1) consommation du méthanol selon le schéma  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , (2) oxydation de  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et (3) une zone où les radicaux sont détruits par réaction avec un troisième corps :  $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$  et  $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . L'extinction de la flamme est due, selon le mécanisme utilisée, à l'énergie d'activation élevée de la réaction de pyrolyse de  $\text{CH}_2\text{OH}$  :  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$  ou à la décomposition rapide de  $\text{CHO}$  par la réaction  $\text{CHO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ .

## II - LA COMBUSTION DES COMPOSES SOUFRES.

Afin de mieux connaître les problèmes liés à la pollution et à la corrosion, des études sur la cinétique et les mécanismes d'oxydation des carburants soufrés sont menées, en particulier dans les flammes.

### 1 - Combustion des composés soufrés dans les flammes.

Levy et Merryman (1965) ont étudié la combustion du sulfure d'hydrogène dans des flammes de prémélange  $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2-\text{N}_2$  stabilisées à 0,1 et 1 atmosphère. La détermination expérimentale des profils de fractions molaires et de vitesses globales des réactifs et des espèces  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{SO}_2$ , obtenue en couplant le prélèvement par microsonde à la détection par spectrométrie de masse, a permis le calcul des profils correspondants des espèces  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{SH}$ . Une analyse cinétique met en évidence les étapes réactionnelles suivantes (1) dissociation de  $\text{H}_2\text{S}$  pour former  $\text{SH}$  et  $\text{H}$  (initiation), (2) formation des premiers produits de réaction  $\text{H}_2$  et  $\text{SO}$

par les réactions  $H + H_2S = SH + H_2$  et  $SH + O_2 = SO + OH$ , (3) apparition simultanée de  $SO_2$  et  $H_2O$  suivant le schéma réactionnel  $H_2S + OH = SH + H_2O$  et  $SO + O_2 = SO_2 + O$ .

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Nalbandyan (1966) sur des flammes de prémélange de sulfure d'hydrogène basse pression (1 à 15 Torr) et basse température (400-625°C), étudiées par résonance paramagnétique électronique dans un réacteur chauffé placé directement dans la cavité résonnante.

Plus récemment dans le but de clarifier le mécanisme de formation du soufre par le procédé Claus, Bernetz-Cambot et col. (1981) ont établi les profils de concentration des espèces  $H_2S$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $SO_2$  et  $S_2$  par chromatographie en phase gazeuse dans des flammes de diffusion  $H_2S$ -Air stabilisées à pression atmosphérique. Les calculs de vitesses globales d'évolution, basés sur les résultats expérimentaux, montrent que la flamme comporte trois zones réactionnelles distinctes, chacune d'elles étant contrôlée par un mécanisme spécifique (Tableau I.6).

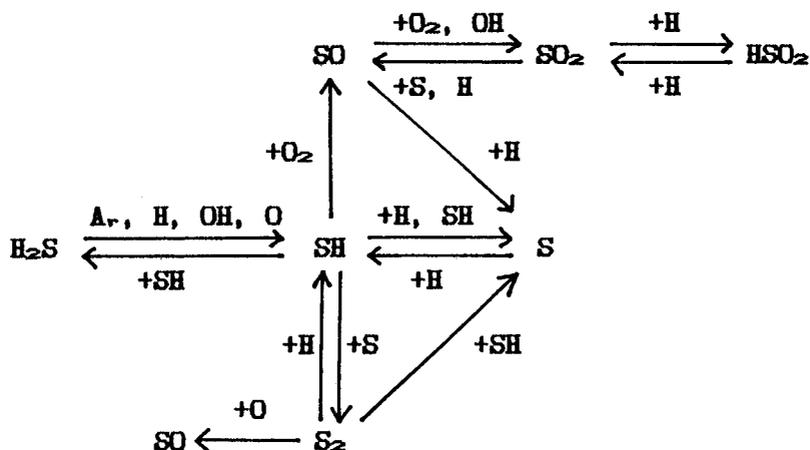


Schéma réactionnel du mécanisme proposé par Bernetz-Cambot et col. (1981) pour décrire la combustion du sulfure d'hydrogène.

Tableau I.6

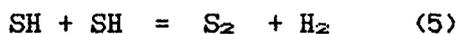
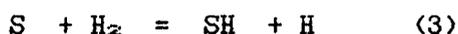
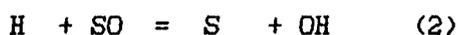
Dans la zone localisée côté combustible, il y a une pyrolyse de  $H_2S$  et une réduction de  $SO_2$  (qui diffuse) ; dans le front de flamme, une compétition a lieu entre les réactions de  $H_2S$  et  $H_2$  avec  $O$  et  $OH$  ; et côté comburant les consommations de  $H_2$  et  $S$  prédominent. Il apparaît donc que l'hydrogène formé par pyrolyse de  $H_2S$  joue un rôle important dans le mécanisme par la

compétition qu'il crée avec sa propre oxydation. Cependant il manque dans cette étude la mesure des espèces labiles telles que O, H, OH, SH, SO et S dont les profils de concentration auraient été très utiles pour interpréter de façon plus détaillée la justification du mécanisme d'oxydation de H<sub>2</sub>S proposé.

## 2 - Addition de composés soufrés dans les flammes.

### a) - Equilibre partiel dans les gaz brûlés.

Sugden (1962), Cullis et Mulcahy (1972) ont montré qu'en postflamme, dans des flammes de prémélange d'hydrocarbures ou d'hydrogène, les concentrations des espèces H et OH peuvent être plus grandes que leurs valeurs à l'équilibre. Ceci est dû au fait que les réactions bimoléculaires  $H + H_2O = OH + H_2$  (1) et  $H + OH = H_2 + O$  (2) sont beaucoup plus rapides que les réactions de recombinaison trimoléculaire du type  $H + H + M = H_2 + M$  et  $H + OH + M = H_2O + M$  grâce auxquelles les grandes concentrations de radicaux produits dans le front de flamme sont réduites à leurs concentrations finales à l'équilibre. Dans le même temps, la présence d'atomes d'hydrogène ou de radicaux OH en concentrations hors équilibre affecte la concentration des espèces soufrées qui prennent une distribution partiellement équilibrée atteinte par un mécanisme comportant des réactions bimoléculaires rapides du type



en plus des réactions  $H + H_2O = OH + H_2$  (6) et  $H + OH = H_2 + O$  (7).

Plusieurs auteurs ont calculé la composition à l'équilibre des espèces soufrées. Durie et col. (1971) ont étudié l'effet du dioxyde de soufre sur la vitesse de recombinaison des atomes d'hydrogène dans les gaz brûlés de flammes de prémélange riches C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-1%SO<sub>2</sub> : les concentrations de l'hydrogène atomique sont mesurées par la méthode d'absorption du lithium et celles des autres espèces sont calculées à partir des équations 1 à 7. Le principal effet, de l'excès d'H par rapport à l'équilibre dans le front de flamme, est d'abaisser les concentrations de H<sub>2</sub>S, SH et S<sub>2</sub> en dessous de leur valeur à l'équilibre tandis qu'il est négligeable sur SO<sub>2</sub> et SO.

Plus récemment Muller et col. (1979) ont fait une analyse cinétique des interactions possibles dans des flammes de prémélange  $H_2-O_2-N_2$ , riches ou stoechiométriques contenant jusqu'à 1%  $H_2S$  et stabilisées à pression atmosphérique. Des mesures quantitatives par fluorescence laser ont permis d'établir les profils de concentrations de  $SO_2$ ,  $S_2$ ,  $SH$ ,  $SO$  et  $OH$  dont l'évolution illustre bien les modifications créées par l'additif :  $SO_2$  est l'espèce soufrée principale formée dans les flammes riches en hydrogène même lorsque celles-ci sont dopées par  $H_2S$ . Pour évaluer le degré d'équilibre dans les gaz brûlés, Muller et col. (1979) ont montré que les 8 réactions réversibles formant le schéma réactionnel rappelé Tableau I.7, combinées aux réactions de ramification classiques des flammes ( $H + O_2 = OH + O$ ,  $O + H_2 = OH + H$ ,  $O + H_2O = OH + OH$  et  $OH + H_2 = H_2O + H$ ) pouvaient rendre compte de l'évolution des espèces  $S_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO$ ,  $SH$  et  $H_2S$ . Malheureusement pour la plupart des réactions mettant en jeu des espèces soufrées les constantes de vitesse utilisées à 2000K sont des estimations ou des extrapolations de valeurs mesurées ou estimées à 300K.

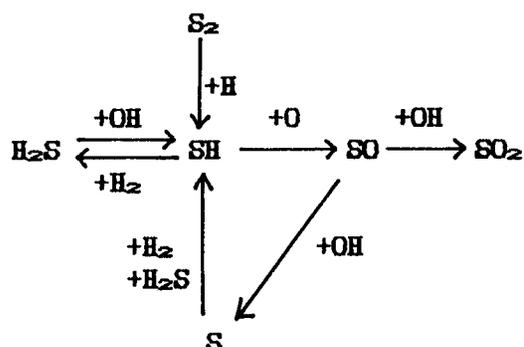


Schéma réactionnel du mécanisme proposé par Muller et col. (1979) pour étudier l'équilibre dans les gaz brûlés.

Tableau I.7

b) - Température de flamme.

Il semble que les résultats expérimentaux obtenus concernant l'évolution de la température des flammes lorsqu'on ajoute du soufre soient assez controversés.

Les travaux de Kallend (1969) et Tseregounis et Smith (1983, 1984) sur des flammes riches  $H_2-O_2-Ar-\epsilon SO_2$  et de Smith et col. (1983) sur des flammes pauvres  $CO-O_2-Ar-\epsilon SO_2$  ont montré que l'addition de  $SO_2$  crée

une augmentation de température ( $\approx 200\text{K}$ ) dans les gaz brûlés qui peut s'expliquer par (1) la radiation intense des flammes dans cette zone, (2) la combinaison exothermique des radicaux à la surface du thermocouple, si le recouvrement est mauvais, (3) le transfert de chaleur dû à la formation exothermique de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SH}$  et  $\text{S}_2$ , (4) la méthode de stabilisation de la flamme, et (5) par l'inhibition due à la recombinaison des radicaux  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  catalysée par  $\text{SO}_2$ .

Au contraire Wendt et col. (1983) et Corley et Wendt (1984) constatent que la température diminue peu ( $\approx 25\text{K}$ ) lorsqu'on ajoute du dioxyde de soufre dans des flammes riches  $\text{CO-O}_2\text{-Ar-}\epsilon\text{C}_2\text{N}_2$  ou  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-He-}\epsilon\text{C}_2\text{N}_2$ .

Taniguchi et col. (1987c) observent dans des flammes  $\text{CH}_3\text{OH-Air-}\epsilon\text{CS}_2$  une diminution de la température dans le front de flamme et une augmentation dans les gaz brûlés.

#### c) - Formation de $\text{SO}_3$ .

Quand un composé soufré, tel que  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{SO}_2$ , est ajouté à une flamme d'hydrocarbure (Durie et col. 1970), d'hydrogène (Fenimore et Jones, 1965) ou d'oxyde de carbone brûlant avec un excès d'oxygène (Smith et col. 1982, 1983), un petit pourcentage de soufre est oxydé en  $\text{SO}_3$ . La quantité de  $\text{SO}_3$  trouvée est plus grande que celle prévue par l'équilibre  $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$  à la température de la flamme. L'oxydation de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  a donc lieu grâce à des espèces instables qui réagissent dans la flamme, ce qui est d'ailleurs conforme avec le fait que la concentration de  $\text{SO}_3$  augmente quand la température croît : les différentes études ont montré l'importance particulière des réactions



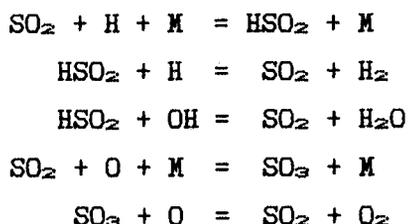
pour expliquer l'équilibre entre  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ .

#### d) - Catalyse de recombinaison radicalaire par $\text{SO}_2$ .

La catalyse de recombinaison des radicaux  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  par  $\text{SO}_2$  a été proposée pour expliquer l'inhibition des explosions de mélanges  $\text{H}_2\text{-O}_2$  par  $\text{SO}_2$  et la suppression de la formation d'oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  par les espèces soufrées contenues dans les carburants.

Les espèces instables H et OH présentes en grande quantité dans les flammes se recombinent pour atteindre leurs valeurs à l'équilibre selon les réactions trimoléculaires  $H + H + M \rightarrow H_2 + M$  et  $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$ . Pour rendre compte de l'effet catalytique de  $SO_2$ , la réaction d'addition de H à  $SO_2$  a été proposée par Fenimore et Jones (1965) :  $H + SO_2 + M \rightarrow HSO_2 + M$  suivie d'une régénération de  $SO_2$  par les réactions  $H + HSO_2 \rightarrow SO_2 + H_2$  et  $OH + HSO_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ . Wheeler (1968) ajouta plus tard un cycle identique de réactions avec le radical hydroxyle OH :  $OH + SO_2 + M = HSO_3 + M$ ,  $HSO_3 + H \rightarrow SO_2 + H_2O$  et  $HSO_3 + OH \rightarrow SO_2 + H_2O_2$  complété ensuite, dans le cas de flammes pauvres pour lesquelles les concentrations en oxygène atomique sont importantes, par les réactions  $O + SO_2 + M = SO_3 + M$  et  $O + SO_3 \rightarrow SO_2 + O_2$  (Smith et col., 1983).

Smith et col. (1983) ont étudié cet effet par modélisation de flammes riches  $CO-O_2-Ar-\epsilon SO_2$  et ont montré qu'on ne pouvait avoir simultanément la formation de  $SO_3$  et une consommation importante (25%) de l'oxygène atomique sans introduire des réactions qui forment et détruisent  $HSO_2$ . Le mécanisme utilisé dans ce cas pour décrire la chimie du soufre est très simplifié : il ne comprend que les 5 réactions



qui mettent en jeu les espèces  $SO_2$ ,  $SO_3$  et  $HSO_2$  et pour lesquelles les données cinétiques sont peu abondantes.

Plus récemment Zacchariah et Smith (1987) ont entrepris une étude expérimentale et par modélisation de flammes riches  $H_2-O_2$  dopées par de faibles quantités de dioxyde de soufre (3%). L'évolution des fractions molaires expérimentales des espèces  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $SO$ ,  $S_2$ ,  $H_2S$ , et  $SH$  a été obtenue en utilisant les techniques de prélèvement par faisceau moléculaire et l'analyse par spectrométrie de masse. Pour expliquer la chimie du soufre un mécanisme très complet a été proposé : il met en jeu 9 espèces soufrées ( $H_2S$ ,  $SH$ ,  $S$ ,  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $S_2$ ,  $S_2O$ ,  $HSO$  et  $HSO_2$ ) impliquées dans 33 réactions réversibles (Tableau I.8 réactions (12) à (44)). Son schéma réactionnel est représenté dans le tableau I.9.

Reaction	A Pre Exp	n Temp Exp	E (cal/mole) Act Eng
1. $H + O_2 = OH + O$	1.2E17	-0.91	16422.0
2. $O + H_2 = OH + H$	1.5E07	2.0	7542.0
3. $OH + H_2 = H_2O + H$	1.0E08	1.6	3295.0
4. $2OH = O + H_2O$	1.5E09	1.14	0.0
5. $H + H + M = H_2 + M$	2.0E18	-1.0	0.0
6. $H + OH + M = H_2O + M$	2.2E21	-2.0	0.0
7. $H + O_2 + M = HO_2 + M$	2.0E18	-0.8	0.0
8. $H + HO_2 = 2OH$	1.5E14	0.0	1003.0
9. $H + HO_2 = H_2 + O_2$	2.5E13	0.0	692.0
10. $O + HO_2 = OH + O_2$	2.0E13	0.0	0.0
11. $OH + HO_2 = H_2O + O_2$	2.0E13	0.0	0.0
12. $H_2S + M = SH + H$	2.0E14	0.0	76600.0
13. $H_2S + H = SH + H_2$	1.2E13	0.0	1710.0
14. $H_2S + O = SH + OH$	4.36E12	0.0	3322.0
15. $H_2S + OH = SH + H_2O$	1.4E13	0.0	886.0
16. $2SH = H_2S + S$	1.0E14	0.0	1430.0
17. $SH + H = H_2 + S$	5.16E14	0.0	21 000
18. $SH + O = SO + H$	3.56E14	0.0	642.0
19. $SH + O = S + OH$	6.31E11	0.5	8060.0
20. $SH + S = S_2 + H$	1.4E13	0.0	478.0
21. $S + O_2 = SO + O$	6.3E11	0.5	0.0
22. $S + OH = SO + H$	7.2E13	0.0	642.0
23. $S_2 + O = SO + S$	6.3E11	0.5	0.0
24. $2S + M = S_2 + M$	1.0E18	-1.0	0.0
25. $SO + O_2 = SO_2 + O$	1.8E11	0.0	5600.0
26. $SO + OH = SO_2 + H$	1.8E13	0.0	0.0
27. $SO + O + M = SO_2 + M$	1.2E22	-1.8	0.0
28. $H + SO_2 + M = HSO_2 + M$	7.3E16	0.0	0.0
29. $H + HSO_2 = SO_2 + H_2$	1.6E12	0.0	0.0
30. $OH + SO + M = HSO_2 + M$	7.0E16	0.0	0.0
31. $OH + HSO_2 = SO_2 + H_2O$	6.8E13	0.0	1772.0
32. $H + SO + M = HSO + M$	1.6E20	-1.5	0.0
33. $HSO + H = H_2 + SO$	5.0E11	0.5	2222.0
34. $HSO + H = H_2S + O$	5.0E10	0.5	4520.0
35. $HSO + H = SH + OH$	5.0E11	0.5	4520.0
36. $HSO + OH = H_2O + SO$	5.0E13	0.0	1006.0
37. $HSO + O = SO + OH$	5.0E11	0.5	2222.0
38. $HSO + O = H + SO_2$	1.0E14	0.0	26200.0
39. $HSO + O = SH + O_2$	5.0E11	0.5	4520.0
40. $HSO + O_2 = SO + HO_2$	5.0E11	0.5	2222.0
41. $SO + S + M = S_2O + M$	1.2E22	-1.8	0.0
42. $S_2 + H = S_2O + H$	1.8E13	0.0	0.0
43. $SO + SO = SO_2 + S$	3.3E11	0.0	2250.0
44. $SO + S_2 = S_2O + S$	3.3E11	0.0	2250.0

$$k = AT^n \exp(-E/RT). \text{ Unités : } \text{cm}^3 - \text{mole} - \text{s}.$$

Mécanisme chimique proposé par Zacchariah et Smith (1987) pour décrire la chimie du soufre dans des flammes riches  $H_2-O_2-SO_2$ .

Tableau I.8

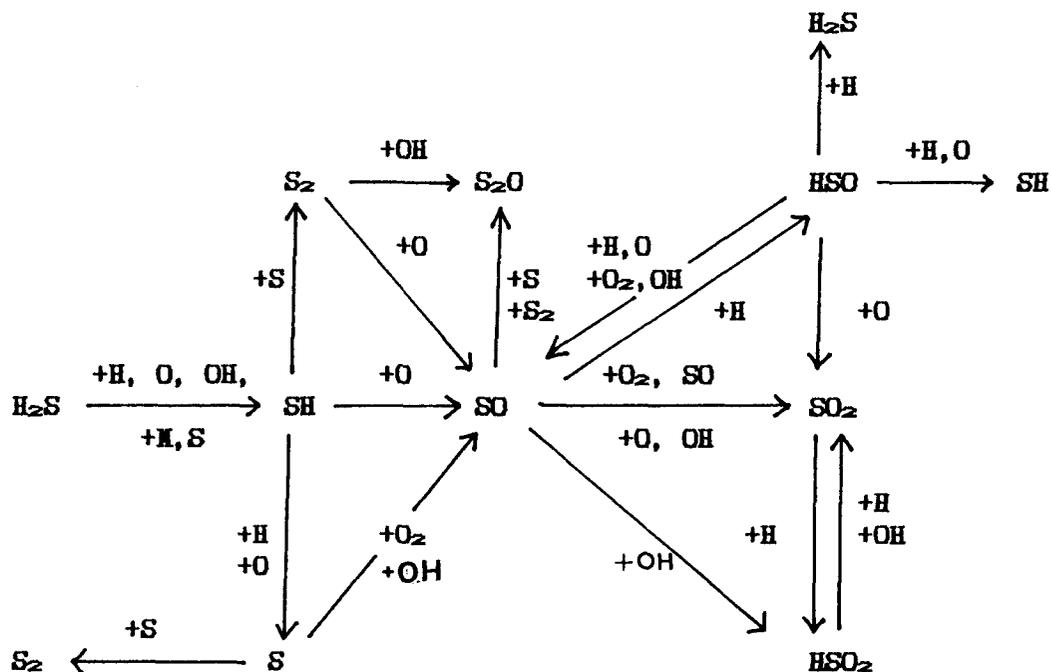


Schéma réactionnel du mécanisme proposé par Zacchariah et Smith (1987) pour décrire la chimie du soufre.

Tableau I.9

Qualitativement le modèle reproduit bien les résultats expérimentaux, c'est à dire (1) la diminution de la vitesse de propagation de la flamme expliquée par l'effet catalytique de  $SO_2$  sur les agents de ramification  $H, O$  et  $OH$ , (2) la prépondérance de l'espèce soufrée  $SO_2$  même dans les flammes très riches, bien que  $H_2S$  soit de loin l'espèce favorisée par la thermodynamique, (3) dans le front de flamme, la formation rapide de  $SO$  qui n'atteint jamais l'équilibre partiel avec  $SO_2$ , (4) la chimie du soufre suffisamment rapide pour perturber l'équilibre partiel des atomes d'oxygène dans les gaz brûlés et (5) le rôle important joué par  $HSO_2$  à la fois sur la recombinaison des radicaux  $H, O$  et  $OH$  et sur la distribution des espèces soufrées.

Cependant, étant donné le peu de données concernant les paramètres cinétiques des réactions des espèces soufrées un grand nombre d'entre elles, notamment les réactions des espèces  $HSO$  et  $S_2O$ , ont dû être estimées.

### III - CONCLUSION.

On constate que des controverses et des incertitudes existent encore à l'heure actuelle sur le mécanisme de combustion du méthanol. De nouvelles expériences et des données plus récentes concernant notamment les constantes cinétiques et les propriétés thermodynamiques peuvent encore être utiles, pour aboutir à une meilleure compréhension et à la validation des différents mécanismes de combustion proposés pour le méthanol.

D'autre part en ce qui concerne la chimie du soufre peu de données existent à haute température et généralement les constantes de vitesse ont dû être estimées ou ajustées pour pouvoir rendre compte des différents résultats expérimentaux obtenus dans les flammes.

Il nous a semblé intéressant de mettre à jour et de simplifier ces différents mécanismes chimiques, et plus particulièrement les schémas réactionnels proposés par Westbrook et Dryer (1979, 1980) et par Zacchariah et Smith (1987) pour décrire respectivement la combustion du méthanol et la chimie du soufre dans les flammes. Nous avons tenu compte des données thermodynamiques et des constantes de vitesse recommandées les plus récentes dans le but de décrire de manière satisfaisante l'évolution des espèces chimiques dans des flammes méthanol-air de richesses différentes et éventuellement dopées par le sulfure d'hydrogène.

\* \*  
\*

#### Remarque.

Cette étude bibliographique fait abstraction de l'analyse de nos propres travaux qui ont déjà été publiés (Pauwels et col., 1982, 1986, 1988, 1989 ; Carlier et col., 1984) ou qui sont actuellement sous presse (Pauwels et col., 1990).

## CHAPITRE II

### DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

## DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental, que nous avons conçu et mis au point pour l'analyse des flammes basse-pression méthanol-air éventuellement dopées par le sulfure d'hydrogène, est représenté sur la figure II-1. Il comporte essentiellement quatre parties - le dispositif d'alimentation du brûleur, le brûleur à flamme plate, le système de prélèvement, le système d'analyse - que nous considérerons successivement.

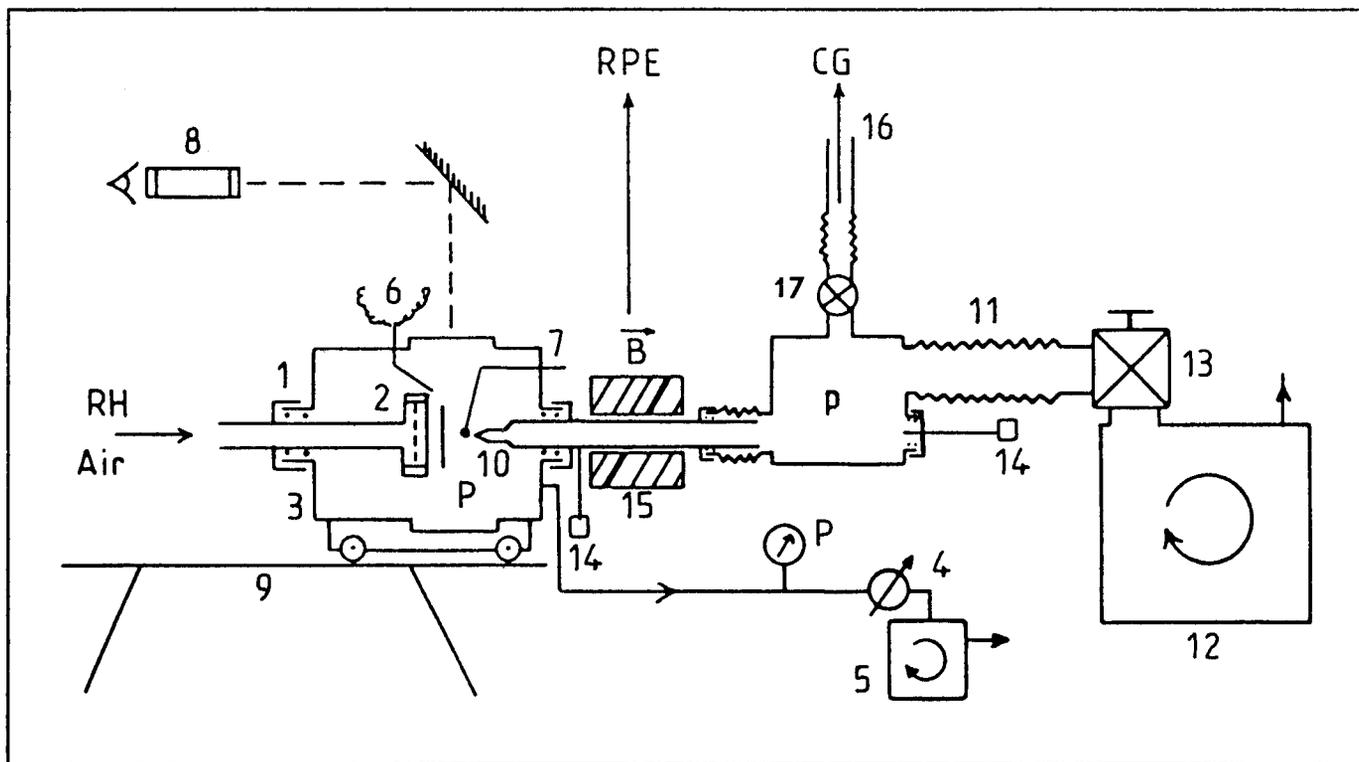
### I - LE DISPOSITIF D' ALIMENTATION DU BRULEUR.

Le méthanol, gazeux sous une pression de 480 Torr, est obtenu à partir du liquide maintenu à température constante (55°C) dans un bain thermostaté. Son débit est repéré par un rotamètre et réglé aux valeurs désirées par l'intermédiaire d'une vanne à aiguille. Les débits d'oxygène, d'azote et de sulfure d'hydrogène sont contrôlés par des régulateurs de débit massique Tylan Modèle FC-260. Le rotamètre et les régulateurs de débit massique ont été étalonnés en mesurant, en fonction du temps, au moyen de jauges de pression capacitive Datametrix Modèle 600, la variation de pression lors de la détente du gaz correspondant dans un volume étalon.

Le mélange combustible-comburant s'effectue dans un mélangeur dont les canalisations sont chauffées (80°C) afin d'éviter tout problème de condensation du combustible.

### II - LE BRULEUR A FLAMME PLATE.

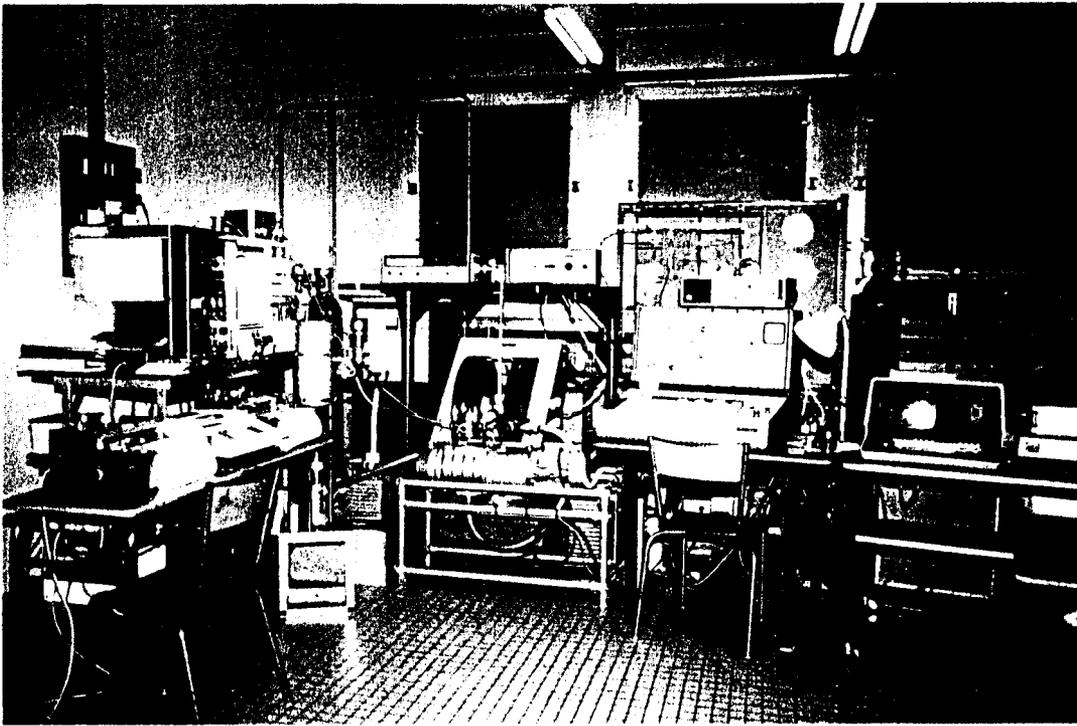
Le brûleur à flamme plate (Figure II-1) est constitué d'une plaque de laiton (2) circulaire ( $\varnothing = 65$  mm) percée de quelques centaines de trous ( $\varnothing = 0,8$  mm) et refroidie annulairement par une circulation d'eau chaude (50°C).



- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. Vis molletée   | 10. Sonde de prélèvement    |
| 2. Tête du brûleur  | 11. Soufflet métallique     |
| 3. Enceinte étanche   | 12. Groupe de pompage       |
| 4. Vanne réglable   | 13. Vanne papillon          |
| 5. Pompe à palettes   | 14. Jauge de pression       |
| 6. Allumeur de flamme                                       | 15. Cavité résonnante RPE   |
| 7. Thermocouple   | 16. Vers la chromatographie |
| 8. Lunette de visée   | 17. Vanne d'arrêt           |
| 9. Chariot permettant la translation horizontale du brûleur |                             |

Schéma général du dispositif expérimental.

Figure II-1



Dispositif expérimental



Entrefer de l'électroaimant

Pour que la flamme soit stable, les filets gazeux qui émergent du brûleur doivent être parallèles et de vitesses égales : dans ce but, le mélange gazeux traverse une grille avant d'atteindre la tête du brûleur.

L'épaisseur  $e$  du front de flamme (mm) s'élargissant quand la pression diminue suivant l'expression empirique (Fristrom et Westenberg, 1965),

$$e \# \frac{2,5}{Pv_0}$$

où  $P$  est la pression (atm) et  $v_0$  la vitesse de propagation de la flamme (cm/s) on conçoit l'avantage d'opérer à basse pression afin d'obtenir une meilleure résolution spatiale lors de l'échantillonnage.

Le brûleur étant mobile suivant l'axe horizontal d'écoulement des gaz, il est possible d'effectuer des prélèvements à différents endroits de la flamme.

Le brûleur est placé dans une enceinte (3) étanche ( $\varnothing = 150$  mm,  $L = 200$  mm) maintenue à  $50^\circ\text{C}$  par une circulation d'eau thermostatée. Une vanne de réglage (4) reliée à une pompe à palettes Leybold (5) permet de maintenir constante la pression désirée (80 Torr). D'autre part, l'enceinte comporte deux passages étanches, l'un pour permettre l'allumage de la flamme par décharge électrique (6) et l'autre pour le thermocouple (7).

La flamme est allumée par décharge électrique à basse pression. Il y a lieu d'éviter la formation de particules de carbone qui peuvent se déposer sur et dans la sonde d'extraction. Ces particules se manifestent à chaud sous forme de points incandescents et sont associées à une diminution considérable des signaux RPE. Dans ce but un protocole d'allumage a été établi : le brûleur est alimenté sous très faible pression (quelques torrs) par un mélange méthanol-air suroxygéné avant d'établir la décharge et d'augmenter progressivement la pression. Simultanément la pression atmosphérique est maintenue dans la sonde d'extraction. La flamme s'allume entre 30 et 50 Torr environ et se stabilise facilement. Les conditions d'étude sont ensuite fixées.

Les positions du brûleur, de la flamme, de l'extrémité de la sonde et du thermocouple sont repérées à l'aide d'une lunette de visée (8).

D'autre part l'ensemble brûleur-enceinte est placé sur un chariot mobile en translation (9) ce qui permet un réglage facile de la sonde dans la cavité résonnante RPE (15).

### III - LE SYSTEME DE PRELEVEMENT.

Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une sonde (10) fixée à l'enceinte du brûleur et reliée à la chambre d'extraction par l'intermédiaire d'un soufflet métallique (11) suffisamment large ( $\varnothing = 40$  mm) pour réduire au maximum les pertes de charge et absorber les vibrations du groupe de pompage. La chambre d'extraction est un cylindre en inox connecté directement au groupe de pompage (12). Ce dernier est constitué d'une pompe primaire rotative biétagée Edwards série E2M80 reliée à une pompe roots Edwards série EH500 avec coupleur hydrocinétique (vide limite  $2.10^{-5}$  Torr, débit  $400$  m<sup>3</sup>/h). Une vanne papillon Edwards type butterfly (13) permet de faire varier la pression limite dans la chambre d'extraction.

Des jauges de pression capacitives (14) Datamatrix-Modèle 600, 0-10 Torr, mesurent la pression dans le système de prélèvement.

La sonde (10) est constituée par un tube de quartz ( $\varnothing = 25$  mm, L = 265 mm) terminé par un tube plus fin ( $\varnothing = 11$  mm) dont l'extrémité forme un cône de 40° présentant une microfuite ( $\varnothing = 100$  microns).

L'expansion de l'écoulement gazeux à travers la microfuite, produit avec une diminution importante de la température ( $\approx 1600\text{K} \rightarrow 300\text{K}$ ) et de la pression ( $80$  Torr  $\rightarrow 3.10^{-2}$  Torr), se fait à très grande vitesse car une partie de son enthalpie se transforme en énergie cinétique de translation suivant la direction de l'écoulement. Dans ces conditions un blocage des réactions se produit et on recueille un échantillon le plus représentatif possible du milieu réactionnel.

Cependant le rapport des pressions régnant dans le brûleur et la sonde, de l'ordre de  $3.10^3$ , n'est pas suffisant pour que le flux gazeux soit supersonique dans la sonde et pour donner naissance à un faisceau moléculaire. Il sera donc nécessaire de tenir compte des réactions susceptibles de détruire les espèces à courte durée de vie (H, O, OH, SO,...) pendant la phase de prélèvement.

D'autre part, la flamme peut se déformer lorsqu'on approche la sonde de prélèvement : attachement de la flamme à la sonde, écrasement du front de flamme contre le brûleur. Ces déformations sont minimisées si l'angle d'ouverture est faible. Différents travaux (Biordi et col. 1974c ; Biordi, 1977 ; Smith et Chandler, 1986) ont montré qu'en utilisant un cône d'extraction aux parois suffisamment fines et présentant un angle d'ouverture de 40°, les profils de concentrations et de température obtenus étaient identiques à ceux observés à l'aide des microsondes usuelles considérées généralement comme non perturbatrices. De plus on considère que la sonde n'effectue pas une extraction quasiment ponctuelle mais qu'elle mesure en fait un champ de concentration s'étendant jusqu'à deux fois le diamètre du trou (Biordi, 1977 ; Stepowski et col., 1981). Enfin le quartz peut être rendu chimiquement inerte par désactivation dans un bain de soude 10M puis d'acide nitrique 10M (Sepehrad et col., 1979).

#### IV - LE SYSTEME D'ANALYSE.

Les échantillons, prélevés par la sonde en différentes positions dans la flamme, sont analysés par couplage des techniques de Chromatographie - Résonance Paramagnétique Electronique - Thermocouple.

Les produits moléculaires majoritaires ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les dispositifs de prélèvement, d'introduction et d'analyse des échantillons sont décrits en détail dans l'annexe I.

La mesure des fractions molaires des atomes (H, O, Cl, Br) et des radicaux (OH, SO, SH) est effectuée par résonance paramagnétique électronique en phase gazeuse en utilisant une méthode d'extrapolation à pression nulle que nous avons développée pour tenir compte des réactions de destruction des espèces réactives pendant leur prélèvement. Ces différents aspects seront envisagés dans le chapitre III.

La température est mesurée, en présence de la sonde au moyen d'un thermocouple platine/rhodium recouvert. La procédure mise au point sera décrite dans le chapitre IV.

## V - CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES FLAMMES ETUDIERS.

Le tableau II.1 regroupe les conditions expérimentales et les caractéristiques des différentes flammes étudiées.

### 1 - Le facteur de richesse ( $\phi$ ).

La richesse du mélange est définie comme le rapport des fractions volumiques ou molaires des combustibles (RH) à celle du comburant ( $O_2$ ) divisé par le même rapport au stoechiométrique

$$\phi = \left( \frac{X_{RH}}{X_{O_2}} \right) / \left( \frac{X_{RH}}{X_{O_2}} \right)_{sto}$$

Pour la flamme  $CH_3OH-O_2-N_2$  nous avons

$$\phi = \frac{X_{CH_3OH}}{X_{O_2}} \times \frac{3}{2}$$

puisque la réaction d'oxydation s'écrit  $CH_3OH + 3/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

Pour la flamme  $CH_3OH-H_2S-O_2-N_2$  nous aurons

$$\phi = \frac{X_{CH_3OH} + X_{H_2S}}{X_{O_2}} \times \frac{3}{2}$$

puisque la réaction d'oxydation du sulfure d'hydrogène s'écrit de la même façon  $H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ .

### 2 - La dilution ( $\alpha$ ).

Elle est définie par le pourcentage en gaz inerte ( $N_2$ ) dans le mélange global.

$$\alpha = 100X_{N_2}$$

où  $X_{N_2}$  représente la fraction volumique ou molaire de l'azote dans le mélange.

Dans les flammes étudiées la dilution a été calculée pour maintenir entre l'azote et l'oxygène un rapport 4 voisin de celui correspondant à la composition de l'air.

Conditions expérimentales et caractéristiques des flammes étudiées

Température initiale : 353 K ; Pression : 80 Torr

Flamme	I	II	III	IV	V	VI	VII
$X^{\circ}_{CH_3OH}$	0,099	0,113	0,125	0,146	0,166	0,124	0,122
$X^{\circ}_{O_2}$	0,181	0,177	0,175	0,171	0,166	0,174	0,171
$X^{\circ}_{N_2}$	0,720	0,710	0,700	0,683	0,668	0,690	0,683
$X^{\circ}_{H_2S}$	-	-	-	-	-	0,012	0,024
$\phi$	0,82	0,95	1,08	1,28	1,50	1,17	1,28
$\alpha$	72,0	71,0	70,0	68,3	66,8	69,0	68,3
%H <sub>2</sub> S	-	-	-	-	-	1,20	2,40
$v_0$	23,6	27,2	26,4	24,0	22,1	25,4	25,7
$M_0$	29,12	29,16	29,20	29,27	28,69	29,26	29,31
$f_0$	2,96	3,43	3,15	3,03	2,79	3,20	3,24
L	0,24	0,15	0,15	0,16	0,175	0,18	0,18
$d_{BF}$	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,26	0,29

$X^{\circ}$  : Fraction molaire initiale de CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>

$\phi$  : Facteur de richesse

$\alpha$  : Dilution

%H<sub>2</sub>S : Pourcentage en H<sub>2</sub>S

$v_0$  : Vitesse initiale d'écoulement des gaz frais (cm.s<sup>-1</sup>)

$M_0$  : Masse molaire moyenne initiale (g)

$f_0$  : Flux massique initial (10<sup>3</sup>g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

L : Epaisseur du front de flamme (cm)

$d_{BF}$  : Distance brûleur - front de flamme (cm)

Tableau II.1

3 - Le pourcentage en inhibiteur.

Le pourcentage en sulfure d'hydrogène est défini comme la fraction molaire en  $H_2S$  dans le mélange initial multipliée par 100.

4 - La vitesse initiale d'écoulement des gaz ( $v_0$ ).

La vitesse initiale  $v_0$  des gaz est définie par le rapport débit global/surface du brûleur.

5 - La masse molaire moyenne du mélange initial ( $M_0$ ).

La masse molaire moyenne  $M_0$  du mélange initial est calculée par l'expression  $M_0 = \sum_k X_k^0 M_k$  où  $X_k^0$  et  $M_k$  représentent respectivement la fraction molaire initiale et la masse molaire d'une espèce  $k$ .

6 - Le flux massique initial ( $f_0$ ).

Le flux massique initial  $f_0$  est déterminé par la relation  $\rho_0 v_0$  où  $\rho_0$  représente la masse volumique du mélange initial (en  $g.cm^{-3}$ ).

7 - L'épaisseur du front de flamme ( $L$ ).

L'épaisseur  $L$  du front de flamme est mesurée avec la lunette de visée et correspond à la distance entre les fronts de flamme lumineux (visibles).

## VI - CONCLUSION

L'originalité du dispositif expérimental utilisé pour étudier la structure de flammes méthanol-air dopées ou non par le sulfure d'hydrogène réside dans la possibilité d'effectuer des mesures simultanées, à partir d'une même sonde d'extraction, de la concentration des produits moléculaires par Chromatographie en phase gazeuse et de certaines espèces radicalaires par Résonance Paramagnétique Electronique.

## CHAPITRE III

DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES  
DES ATOMES ET DES RADICAUX  
PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

## DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES ATOMES ET DES RADICAUX PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Le but de ce chapitre est de concentrer les informations nécessaires à la mesure des fractions molaires des atomes (H, O, Cl, Br) et des radicaux libres (OH, SO, SH) en phase gazeuse par Résonance Paramagnétique Electronique puis de présenter et valider la technique expérimentale originale que nous avons mise au point pour aboutir à une mesure qui soit la plus représentative possible du milieu réactionnel, c'est-à-dire de la flamme.

Les principes de base de la résonance paramagnétique électronique, l'appareillage utilisé ainsi que l'étude spectroscopique détaillée des espèces paramagnétiques détectées sont présentés dans l'annexe II.

Après l'historique de l'utilisation de la RPE en phase gazeuse pour l'étude des flammes, nous présenterons les spectres RPE des espèces détectées avant de préciser le choix des conditions opératoires précédant l'analyse spectroscopique et le traitement des spectres conduisant à la mesure des concentrations. Enfin nous envisagerons les problèmes liés aux réactions parasites de destruction des espèces instables dans le système de prélèvement et le protocole expérimental adopté pour remédier à ces inconvénients.

### I - HISTORIQUE DE L'UTILISATION DE LA RPE EN PHASE GAZEUSE POUR L'ETUDE DES FLAMMES.

Les études, par Résonance Paramagnétique Electronique en phase gazeuse, sur les flammes ont mis en oeuvre deux techniques expérimentales. La première consiste à introduire directement la flamme dans la cavité résonnante (détection in situ) et la seconde consiste à placer dans la

cavité résonnante un tube de quartz dans lequel circulent les radicaux prélevés à l'aide d'une sonde en différents points de la flamme (méthode par extraction).

Balakhin et col. (1968) ont été parmi les premiers à utiliser la technique in situ pour étudier des flammes basse-pression (6 Torr) par RPE : les spectres RPE des atomes H et O (Nalbandyan, 1966) ont été détectés dans des flammes de prémélange  $H_2-O_2$  riches en oxygène (85%). Plus tard, Azatyan et col. (1970) ont pu mettre en évidence la présence de radicaux SO et OH dans des flammes basse pression (de 0,1 Torr à quelques Torr) de sulfure d'hydrogène. La détection des atomes d'hydrogène H a été obtenue par Bennett et col. (1970) dans des flammes de diffusion  $H_2-O_2$  brûlant à pression atmosphérique. Cependant jusque là aucune détermination quantitative n'a pu véritablement être obtenue. En effet la faible résolution spatiale des cavités RPE et l'élargissement des raies du à la pression, à la température ou à l'interaction avec d'autres espèces paramagnétiques ne permettent pas une mesure quantitative directe et nécessitent la détermination de la concentration, par exemple, par une méthode de déconvolution. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, Kadirgan et col. (1981), Brégeon et col. (1981) ont élaboré une méthode indirecte de déconvolution des variations du signal RPE en déplaçant progressivement la flamme dans la cavité résonnante : les résultats obtenus ont permis d'aboutir à la concentration absolue en hydrogène atomique dans différentes flammes propane-oxygène et hydrogène-oxygène stabilisées à pression atmosphérique sans qu'il y ait perturbation de la flamme.

Récemment Claesson et col. (1983), Taniguchi et col. (1987d) ont étudié des flammes méthane-air, type bec Bunsen, éventuellement dopées par des composés azotés et placées dans une cavité résonnante RPE. Les effets de la diffusion d'air secondaire sur les concentrations relatives des espèces H et N ont pu être déterminés mais malheureusement aucune méthode particulière n'a été mise en oeuvre pour mesurer les concentrations absolues de H et N.

La possibilité de mesurer les profils des espèces réactives, telles que H et O, dans des flammes par la technique du prélèvement par sonde couplé à une analyse quantitative des espèces par RPE en phase gazeuse a été démontrée pour la première fois par Westenberg et De Haas (1964) et Westenberg et Fristrom (1965). Avec cette technique d'extraction

il est cependant indispensable de pouvoir tenir compte de la destruction des espèces pendant la phase de prélèvement. Dans le cas de la méthode de Westenberg et Fristrom, la cavité résonnante peut se déplacer le long de la sonde de prélèvement, ce qui permet d'étudier la vitesse de disparition des radicaux, principalement due aux réactions à la paroi, en fonction de la distance extrémité de la sonde-centre de la cavité résonnante RPE. La fraction molaire des atomes H et O peut alors être obtenue par extrapolation à distance nulle de la fraction molaire mesurée. Cette méthode a été largement utilisée par d'autres équipes de recherche (Eberius et col., 1973; Brown et col., 1978 ; Miyachi et col., 1976). Récemment des chercheurs japonais ont pu mesurer l'évolution des radicaux H, O et OH dans des flammes de prémélange libres CH<sub>4</sub>-Air (Noda et col., 1980) et CH<sub>3</sub>OH - Air (Taniguchi et Yoshida, 1987a ; Taniguchi et col., 1987b et 1987c) en utilisant la technique d'extrapolation à distance nulle.

Cependant, des problèmes apparaissent lorsque les réactions de recombinaison homogène, de très faible énergie d'activation, telles que  $O + OH \rightarrow H + O_2$  et  $OH + OH \rightarrow O + H_2O$ , prennent plus d'importance (Brown et col., 1978) (une augmentation de l'hydrogène atomique est alors observée quand la distance sonde-cavité augmente), ce qui limite l'utilisation de la méthode au cas où les concentrations en atomes d'hydrogène H sont beaucoup plus élevées que celles de O et OH. D'autre part, à cause des irrégularités du quartz de la sonde et des différences de sensibilité observées, il est pratiquement nécessaire d'accorder la cavité et d'avoir un échantillon de référence pour chaque position de la sonde. Ces inconvénients rendent souvent très difficile la mise en oeuvre de la méthode.

Pour toutes ces raisons nous préférons (1) fixer la position de la cavité RPE, (2) faire varier la pression dans la sonde et (3) extrapoler à pression nulle pour tenir compte des réactions parasites susceptibles de se produire dans la sonde. C'est cette méthode expérimentale originale, que nous envisageons en détail au paragraphe IV et qui a permis pour la première fois à notre connaissance de déterminer simultanément les profils de fractions molaires des radicaux H, O, OH et SO dans des flammes, notamment grâce à l'utilisation d'une cavité RPE à large accès permettant d'observer à la fois les transitions dipolaires magnétique (H, O) et électrique (OH, SO).

## II - SPECTRES RPE DES ESPECES PARAMAGNETIQUES DETECTEES.

Afin de déterminer exactement la position des spectres RPE, les espèces labiles ont été créées artificiellement en grande quantité par décharge microonde dans de la vapeur d'eau ou dans un mélange  $H_2O-H_2S$  circulant dans la sonde de prélèvement. Dans ces conditions de larges signaux caractéristiques des espèces H, O, OH, SO et SH ont pu être détectés. Les spectres des atomes de chlore et de brome ont été observés directement dans une flamme  $CH_3OH$ -Air dopée par  $CH_2Cl_2$  ou  $CH_2Br_2$ . Les spectres RPE de l'oxygène moléculaire  $O_2$  et de l'oxyde d'azote NO, utilisés comme substances de référence pour la mesure des concentrations en espèces paramagnétiques, ont également été étudiés.

Leurs paramètres spectroscopiques sont décrits en détail dans l'annexe II. Nous ne présenterons ici que les spectres RPE des espèces détectées et utilisés pour étudier les différentes flammes.

### 1 - Cas de l'atome d'hydrogène.

C'est le plus simple des atomes, il a donc le spectre le plus simple. Il y a 2 transitions permises qui sont du type transition dipolaire magnétique. L'écart entre les raies est de 510 G.

Dans nos conditions expérimentales, le réglage d'accord cavité résonnante-klystron nous donne une fréquence de résonance de 8790 MHz pour laquelle les deux raies d'hydrogène, de même intensité, se trouvent localisées respectivement à 2869 gauss et 3379 gauss. Nous avons sélectionné pour les études cinétiques la raie d'hydrogène de plus bas champ (Figure III-1). Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

### 2 - Cas de l'atome d'oxygène.

Le spectre se compose de quatre raies principales provenant de transitions entre niveaux de l'état fondamental  $^3P_2$ . Il y a aussi deux raies latérales, d'intensité plus faible, correspondant à des transitions entre niveaux dans le premier état excité  $^3P_1$ .

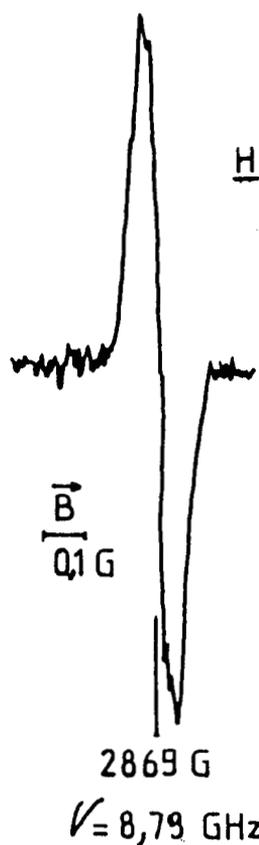


Figure III-1 : Spectre RPE de l'atome d'hydrogène H observé à  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  Torr dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

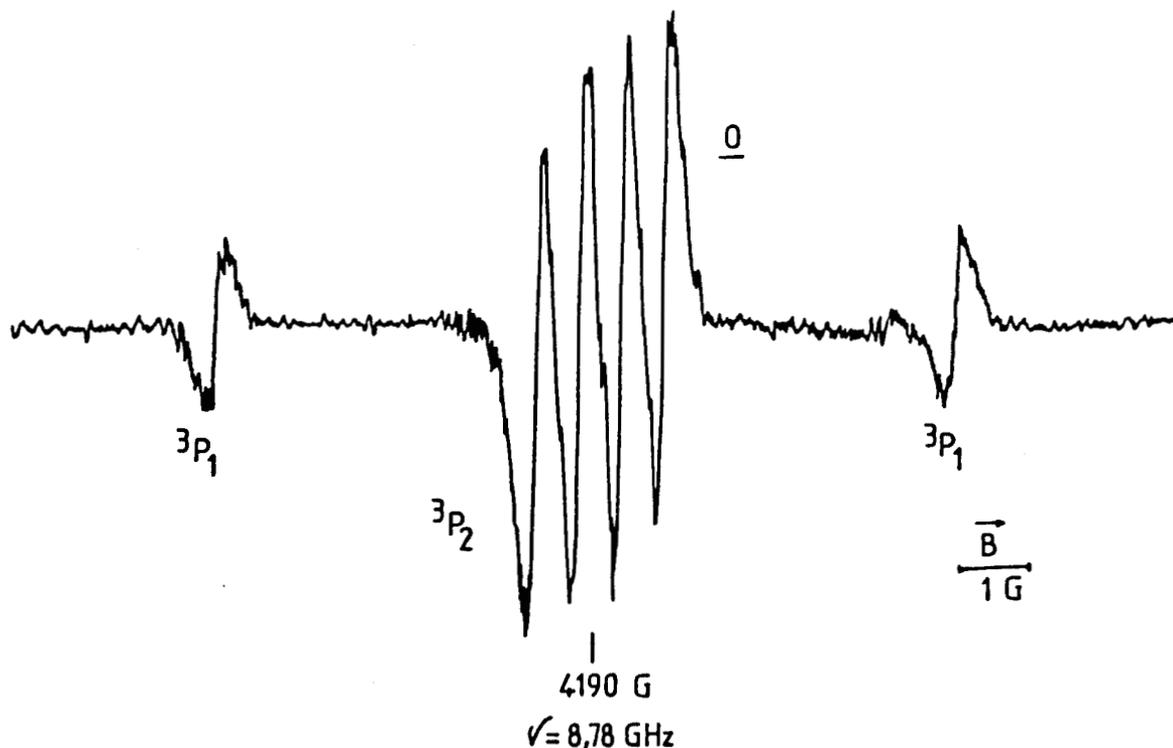


Figure III-2 : Spectre RPE de l'atome O observé à  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  Torr dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

Le spectre représenté sur la figure III-2, centré à 4190 gauss (théoriquement 4179 gauss pour  $\nu = 8780$  MHz) a été obtenu sous une pression de  $3.10^{-2}$  Torr dans la sonde à partir d'une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) stabilisée à 80 Torr. Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

### 3 - Cas des atomes de Chlore et de Brome.

Chaque isotope de l'atome de Chlore est caractérisé par quatre groupes de trois raies. Des spectres similaires sont observés dans le cas de l'atome de brome. Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

La figure III-3 représente les spectres RPE des atomes de chlore (a) et de brome (b) observés, à une pression de  $3.10^{-2}$  Torr dans la sonde, dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) inhibée par 1% de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou de  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .

### 4 - Cas de la molécule d'oxygène.

La molécule d'oxygène est considérée comme un radical libre à cause de ses deux spins électroniques non appariés. Son spectre RPE est excessivement riche et complexe. Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

Nous utilisons pour notre étude la raie E de l'oxygène moléculaire centrée à 5700 gauss (Figure III-4).

### 5 - Cas du radical hydroxyle OH.

Les raies principales sont constituées par deux triplets A et B (Figure III-5) s'étendant sur environ 20 gauss et centrés à  $H = 5448$  gauss pour  $\nu = 8780$  MHz. Les transitions sont du type dipolaire électrique.

### 6 - Cas du radical SO.

Le radical SO est constitué de quatre raies A, B, C, D caractéristiques de l'isotope  $^{32}\text{SO}$ . Nous avons pu observer les raies A, B, C localisées respectivement à 2819 gauss, 4604 gauss et 5905 gauss. La localisation de la raie D de SO, théoriquement prévue à 9093 gauss, n'a pu être obtenue expérimentalement, les limites du spectromètre utilisé (champ magnétique maximum : 8000 gauss) ne permettant pas sa détection. Les transitions sont du type dipolaire électrique.

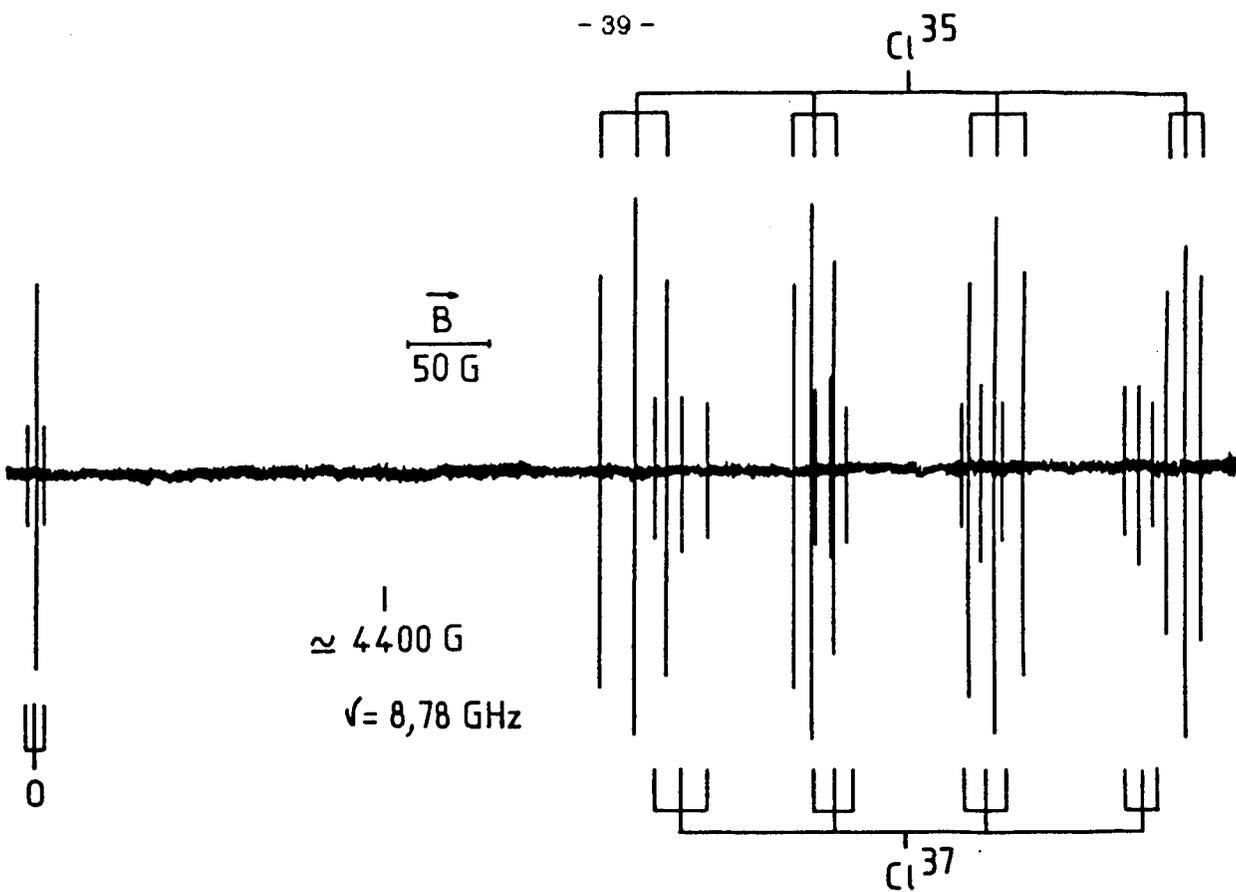


Figure III-3a : Spectre RPE des atomes O et Cl observés dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) inhibée par 1% de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

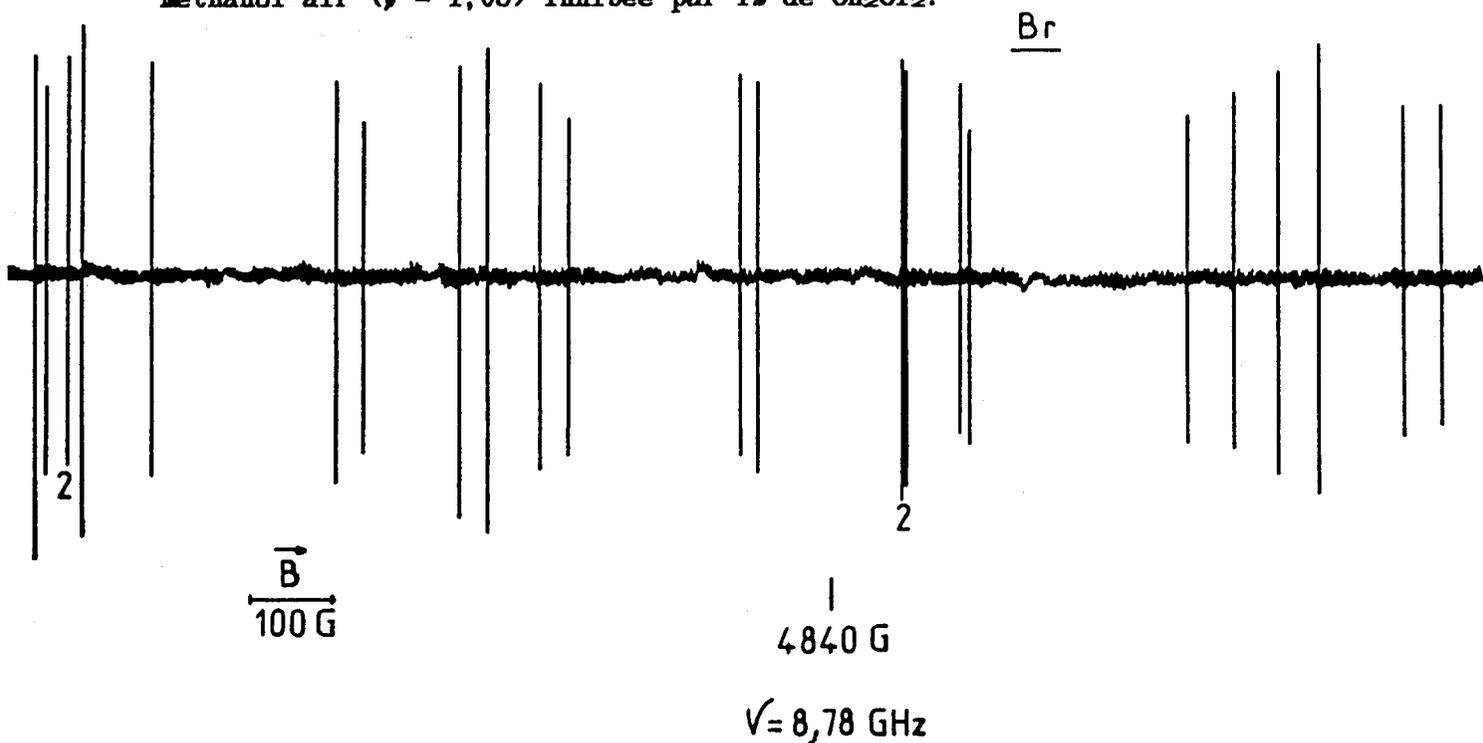


Figure III-3b : Spectre RPE de l'atome Br observé dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) inhibée par 1% de  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Figure III-3

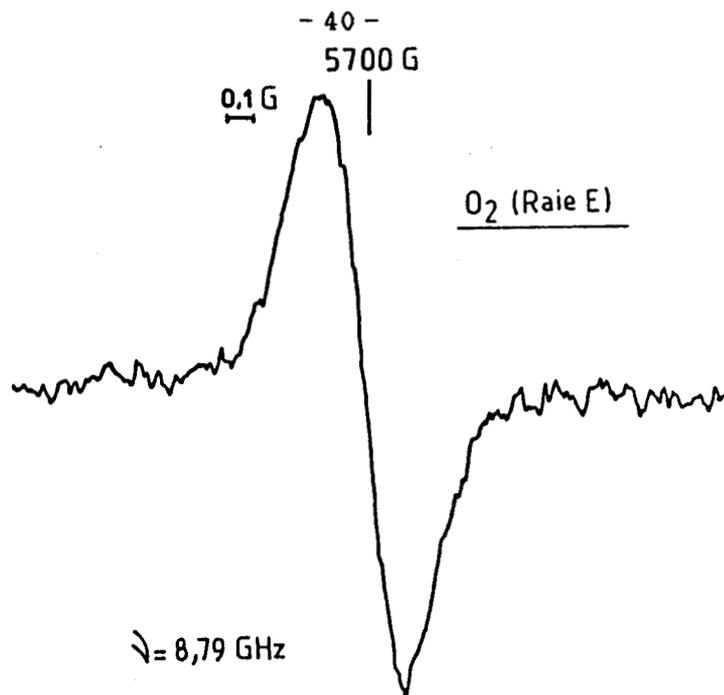


Figure III-4 : Raie E du spectre RPE de O<sub>2</sub> obtenu à  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  Torr dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

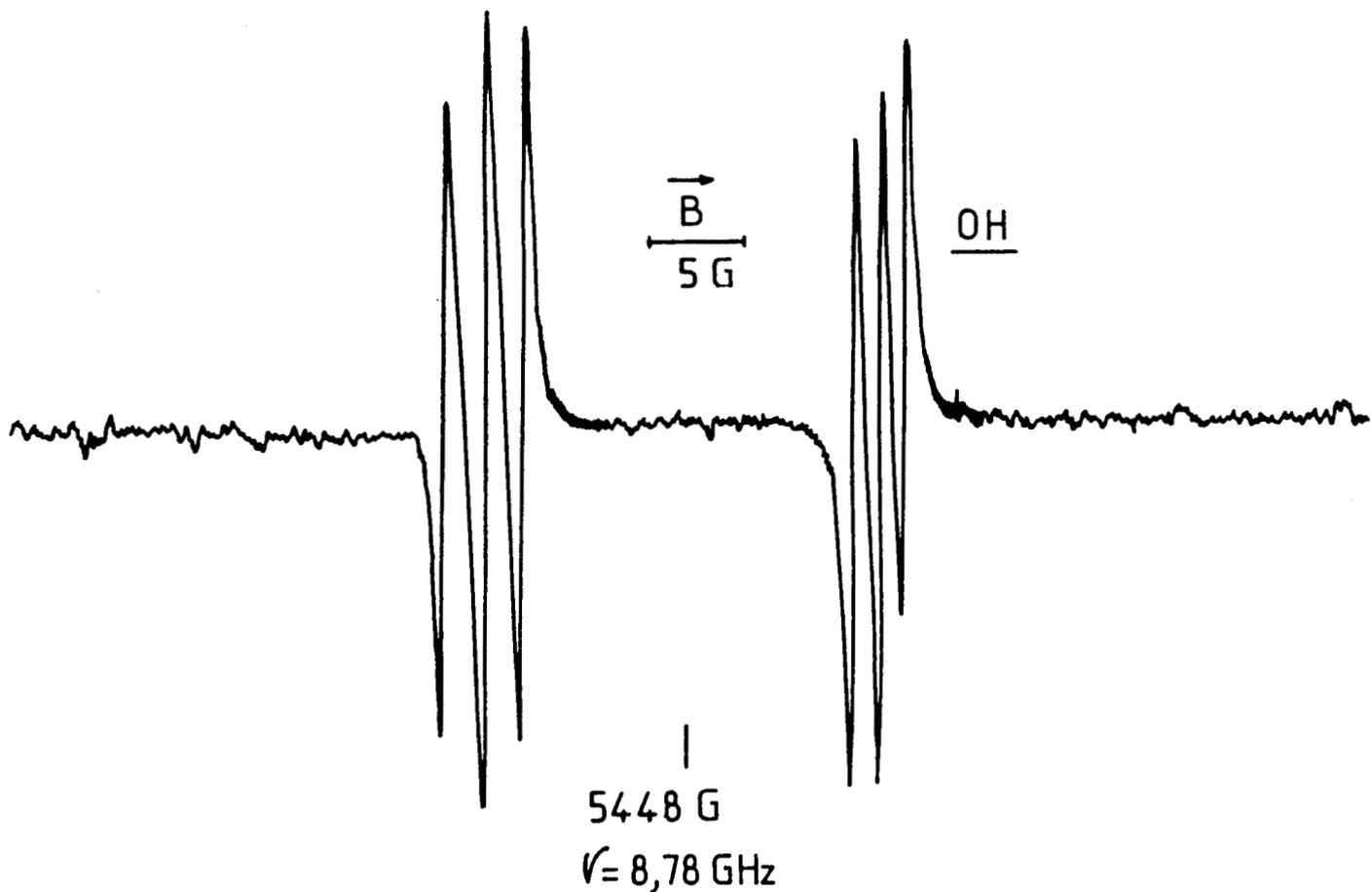


Figure III-5 : Spectre RPE du radical OH obtenu à  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  Torr dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

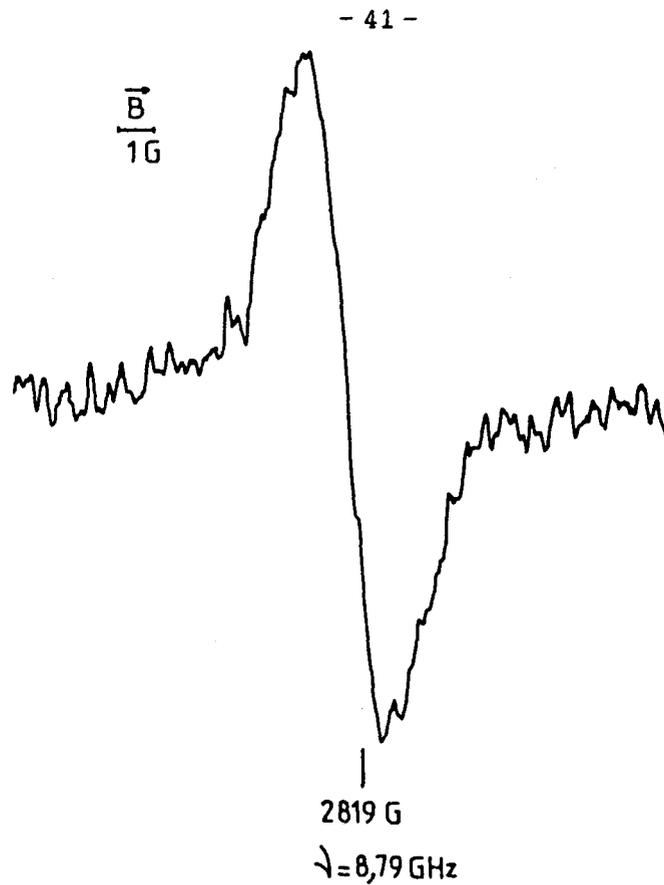


Figure III-6 : Spectre du radical SO (raie A) obtenu à  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  Torr dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) dopée par 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$ .

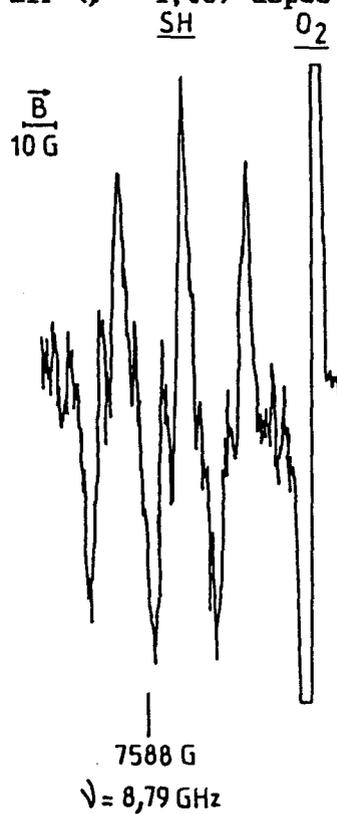


Figure III-7 : Spectre du multiplet + ---> - du radical SH obtenu à  $p = 3 \cdot 10^{-2}$  Torr dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) dopée par 3,4%  $\text{H}_2\text{S}$ .

Nous utilisons pour notre étude la raie A de SO centrée à 2819 gauss (Figure III-6).

#### 7 - Cas du radical SH.

Le spectre RPE du radical SH est du même type que celui du radical hydroxyle OH. Il est caractérisé par deux groupes de trois doublets très bien résolus correspondant à des transitions dipolaires électriques. Nous avons pu observer les 2 groupes de raies localisées respectivement à 7398 gauss et à 7588 gauss. Nous utilisons pour notre étude le doublet centré à 7588 gauss (Figure III-7).

#### 8 - Cas de la molécule d'oxyde d'azote.

Le spectre RPE de l'oxyde d'azote est constitué de neuf raies. Nous utilisons pour notre étude la raie D (Figure III-8) centrée à 8074 gauss pour une fréquence de résonance de 8790 MHz.

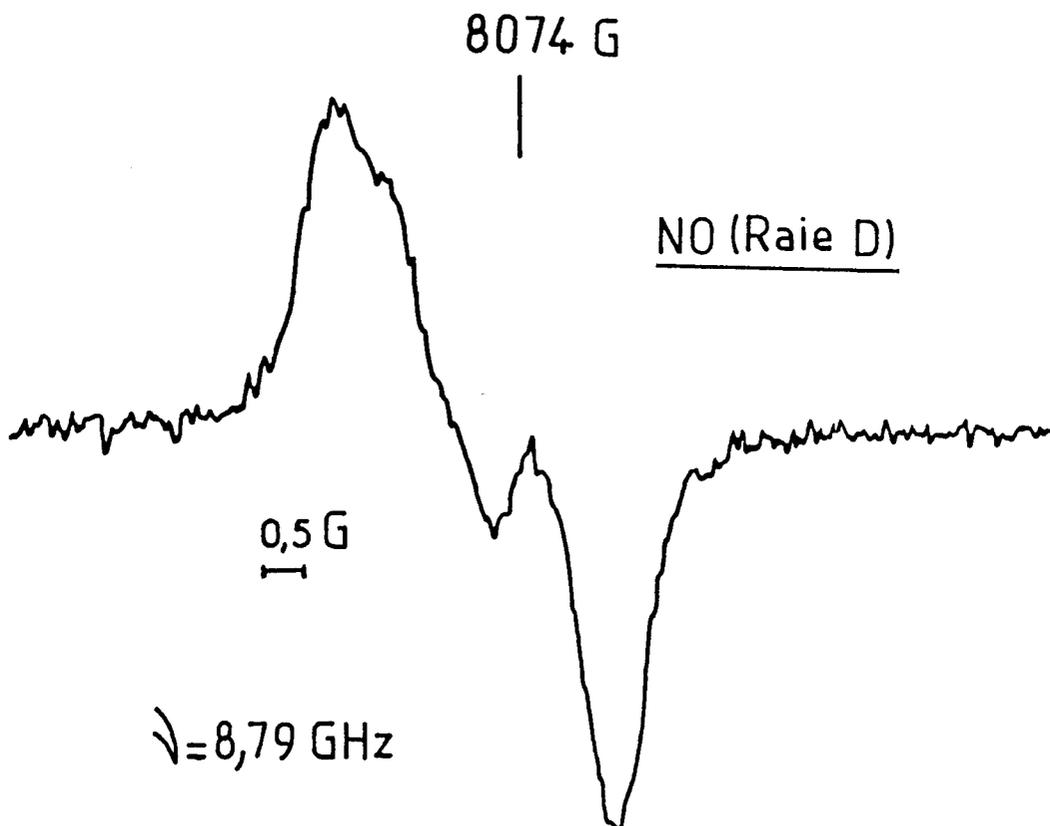


Figure III-8 : Spectre de l'oxyde d'azote NO (raie D) obtenu dans un mélange  $N_2/NO$  (9/1) à  $p = 6.10^{-2}$  Torr.

### III - CHOIX DES CONDITIONS SPECTROSCOPIQUES

Toute analyse spectroscopique, et en particulier une étude quantitative, nécessite le choix de paramètres opératoires. Ainsi la puissance de la radiation microonde et l'amplitude de modulation du signal jouent un rôle particulièrement important lors de la détection par Résonance Paramagnétique Electronique.

#### 1 - Choix de la puissance microonde P.

Envisageons le phénomène d'absorption de la puissance de la radiation microonde créant la transition entre deux niveaux Zeeman de populations  $N_1$  et  $N_2$ . Dans le cas d'équilibre de Boltzmann, puisque  $N_1 = N_2 \exp(g\beta H/kT)$ , ont lieu le passage des spins au niveau supérieur et le dépeuplement du niveau inférieur et on observe une absorption totale de la puissance de radiation. Cependant lorsqu'on atteint un processus stationnaire où  $N_2$  devient égal à  $N_1$ , il ne se passe aucun changement dans le niveau de puissance : c'est le phénomène de saturation qui se produit lorsque la puissance microonde est trop grande. On observe que lorsque la puissance microonde (exprimée en milliwatt) augmente, l'amplitude du signal croît d'abord linéairement (on est alors dans de bonnes conditions d'étude) jusqu'à atteindre un maximum, et diminue finalement pour des puissances plus élevées. C'est ce dernier phénomène, appelé saturation, qui crée un élargissement et une distorsion de la raie RPE. On remarque d'autre part que lorsqu'on travaille à pression plus élevée, la saturation se produit à puissance plus grande.

#### 2 - Choix de l'amplitude de modulation $H_m$ .

L'enregistrement du signal RPE se fait en utilisant, au lieu de la méthode directe de mesure du signal, la méthode de la modulation du champ magnétique qui permet une augmentation du rapport signal/bruit. Elle consiste en la superposition d'un petit signal modulateur d'amplitude  $H_m$  à un champ magnétique  $H$  qui varie lentement et qui parcourt le domaine de la courbe de résonance. A la sortie du détecteur apparaît un signal, à la fréquence du signal modulateur (100 KHz), ayant une amplitude qui varie proportionnellement à la pente de la courbe de résonance. Etant donné que la phase de ce signal diffère de  $180^\circ$  avant et après le sommet de la courbe

de résonance, à la suite d'une démodulation de phase, on obtient la dérivée de la courbe d'absorption. Lorsqu'on augmente l'amplitude du champ modulateur  $H_m$ , on remarque une augmentation du signal jusqu'à une limite, mais parallèlement à cette augmentation augmentent aussi les distorsions de la courbe d'absorption. Il s'agit donc de se placer dans des conditions d'étude pour lesquelles l'amplitude du signal RPE croît linéairement avec l'amplitude de modulation tant que  $H_m \ll \Delta H_{PP}$  ( $\Delta H_{PP}$  étant la largeur pic à pic de la raie RPE). En pratique, on utilise une amplitude de modulation  $H_m$  de l'ordre de  $1/5\Delta H_{PP}$ . Cependant, l'amplitude de la raie étant maximale lorsque  $H_m \approx 3\Delta H_{PP}$  on préfère choisir ce type de modulation pour la détection et la mesure quantitative, étant donné que l'aire du signal est proportionnelle à l'amplitude de modulation.

Si l'on veut résoudre une raie complexe, on doit utiliser une valeur de  $H_m$  en rapport avec le plus petit  $\Delta H$  de la structure que l'on veut résoudre. Par contre en ce qui concerne la mesure des concentrations il n'y a pas de problème puisque l'aire sous la courbe d'absorption est proportionnelle à  $H_m$ .

### 3 - Tableau des conditions d'étude spectroscopique.

Les conditions expérimentales finalement adoptées pour notre étude sont résumées dans le tableau III.1.

## IV - MESURE DES FRACTIONS MOLAIRES EN ESPRCS PARAMAGNETIQUES.

### 1 - Expression de la concentration de spins.

La puissance absorbée par l'échantillon paramagnétique est proportionnelle à  $X''$ , partie imaginaire de la susceptibilité magnétique (Herry et col., 1970).

Ainsi :

$$X''_{ij} = \frac{N}{Z} \frac{h\nu}{kT} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \frac{|\vec{\mu}_{ij}|^2}{g_i\beta} g(H - H_0)$$

$N$ , désigne le nombre de centres paramagnétiques par unité de volume  
 $\nu$ , la fréquence du champ hyperfréquent qui induit la transition  
 $E_i$ , l'énergie du niveau  $i$  de dégénérescence  $g_i$

CONDITIONS SPECTROSCOPIQUES D'ETUDE DES DIFFERENTES  
ESPECES PARAMAGNETIQUES.

( $\nu = 8790$  MHz)

: Espèce	: H	: O	: O <sub>2</sub>	: OH	: SO	: SH	: NO	:
: Etat	: 2s <sub>1/2</sub>	: <sup>3</sup> P	: 3Σ <sup>-</sup> g	: <sup>2</sup> κ <sub>3/2</sub>	: 3Σ <sup>-</sup>	: <sup>2</sup> κ <sub>3/2</sub>	: <sup>2</sup> κ	:
: Raie	: A	:	: E	: A, B	: A	: D, E, F	: D	:
: H	: 2869	: 4190	: 5700	: 5450	: 2819	: 7588	: 8074	:
: ΔH	: 10	: 40	: 4	: 400	: 40	: 400	: 20	:
: H <sub>m</sub>	: 1	: 12,5	: 1	: 40	: 8	: 12,5	: 5	:
: P	: 0,03	: 2	: 0,5	: 0,01	: 0,1	: 5	: 0,15	:
: Δt	: 8	: 8	: 8	: 8	: 8	: 16	: 8	:

H : Champ magnétique central de résonance (en gauss)

ΔH : Balayage du champ magnétique (en gauss)

H<sub>m</sub> : Amplitude de modulation (en gauss)

P : Puissance microonde (en mW)

Δt : Temps de balayage (en min)

Tableau III.1

Z, la fonction de partition pour un atome, une molécule ou un radical  
 $|\mu_{ij}|^2$ , le carré du module de l'élément de matrice de transition entre  
 les niveaux i et j dans la direction du champ hyperfréquent  
 $g(H - H_0)$ , un facteur de forme de raie normalisée.

Nous obtenons une expression proportionnelle à la puissance absorbée  
 sur une raie en intégrant  $X''$  sur toute la largeur de la raie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X'' dH = N \frac{h\nu}{kT\beta} \frac{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)}{g_i Z} \int_{-\infty}^{+\infty} g(H - H_0) dH$$

la fonction de forme de la raie étant normalisée par  $\int_{-\infty}^{+\infty} g(H - H_0) dH = 1$   
 il vient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} X'' dH = N \frac{h\nu}{kT\beta} \frac{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)}{g_i Z}$$

L'intégrale :  $\int_{-\infty}^{+\infty} X'' dH$  est appelée "Intensité Intégrée"

Si la raie d'absorption provient de transitions multiples incomplètement  
 résolues, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les  
 composantes de la raie.

Nous déduisons l'expression suivante du nombre N de centres paramagnétiques  
 par unité de volume :

$$N = \frac{kT\beta}{h\nu} \sum_i \left[ \frac{g_i Z}{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} X'' dH$$

c'est-à-dire

$$N = \frac{2kT}{h\nu\beta} Q \int_{-\infty}^{+\infty} X'' dH$$

en posant :

$$Q = \frac{Z\beta^2}{2} \sum_i \left[ \frac{g_i}{|\mu_{ij}|^2 \exp(-E_i/kT)} \right]$$

Dans le cas des espèces atomiques, l'élément  $|\mu_{ij}|^2$  de la matrice de  
 transition est donné par :

$$|\mu_{ij}|^2 = 1/2 g_J^2 \beta^2 (J - M_J)(J + M_J + 1)$$

dans le cas où I et J sont entièrement couplés avec le champ magnétique  
 extérieur,  $-M_J$  étant la valeur du niveau le plus bas dans la transition  
 $\Delta M_J = 1, \Delta M_I = 0$ .

Ainsi pour des espèces atomiques, le facteur Q est donné par l'expression suivante :

$$Q = \frac{Z}{G_J \sum_{J, M_J} (J - M_J)(J + M_J + 1) \exp(-E_{J, M_J}/kT)}$$

Dans le cas des espèces radicalaires, le facteur Q contient une expression plus générale :

$$Q = \frac{Z\beta^2}{2} \sum_i \left[ \frac{g_i^2}{|\mu_{i,1}|^2 \exp(-E_i/kT)} \right]$$

donnée dans les tables (Westenberg, 1973).

Le facteur Q, faisant intervenir différents paramètres associés à la nature du gaz et à la transition considérée, est appelée facteur de calibrage de l'espèce considérée.

## 2 - Facteurs de calibrage des différentes espèces.

Les mesures des concentrations absolues doivent être faites en utilisant une substance de référence permettant de calibrer. En phase gazeuse, on utilise l'oxygène moléculaire à pression et température connues comme référence des espèces instables subissant des transitions dipolaires magnétiques (Westenberg et De Haas, 1964) et l'oxyde d'azote NO dans le cas des espèces subissant des transitions dipolaires électriques (Westenberg, 1965).

Ainsi pour une substance k de concentration en espèces paramagnétiques  $N_k$  inconnue et pour laquelle la référence est quelconque, nous obtenons :

$$\frac{N_k}{N_{ref}} = \frac{Q_k}{Q_{ref}} \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} X''_k dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} X''_{ref} dH}$$

où  $N_k$  = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce k

$N_{ref}$  = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise  
comme référence

Q = facteur de calibrage de l'espèce considérée

$X''$  = partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce  
considérée

Or nous avons vu que le spectromètre ne mesure pas  $X''$  directement, mais que l'on observe un signal qui est proportionnel à la dérivée de la courbe d'absorption

$$\text{Par conséquent, } \int_{-\infty}^{+\infty} X''_k dH = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} S dH \right] dH = A$$

Cette aire  $A$  est fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier :

- de l'amplitude de modulation  $H_m$  : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à  $H_m$
- de la puissance micro-onde utilisée  $P$  : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à  $(P)^{1/2}$ , en absence de saturation
- du niveau de sortie du signal  $NS$  : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à  $NS$
- du champ magnétique balayé  $\Delta H$  : l'aire sous la courbe d'absorption étant inversement proportionnelle à  $(\Delta H)^2$ .

Afin de normaliser les résultats, nous aurons :

$$\frac{N_k}{N_{ref}} = \frac{Q_k}{Q_{ref}} \times \frac{A_k}{A_{ref}} \times \frac{(H_m)_{ref}}{(H_m)_k} \times \left[ \frac{P_{ref}}{P_k} \right]^{1/2} \times \frac{(NS)_{ref}}{(NS)_k} \times \left[ \frac{(\Delta H)_k}{(\Delta H)_{ref}} \right]^2$$

ou encore en fraction molaire, si  $p$  représente la pression de mesure, puisque

$$N_k = (p_k/RT)X_k ,$$

$$X_k = X_{ref} \times \frac{p_{ref}}{p_k} \times \frac{Q_k}{Q_{ref}} \times \frac{A_k}{A_{ref}} \times \frac{(H_m)_{ref}}{(H_m)_k} \times \left[ \frac{P_{ref}}{P_k} \right]^{1/2} \times \frac{(NS)_{ref}}{(NS)_k} \times \left[ \frac{(\Delta H)_k}{(\Delta H)_{ref}} \right]^2$$

Les facteurs de calibrage  $Q$  sont donnés dans les tables (Westenberg, 1973) et pour chacune des raies.

Pour l'oxygène moléculaire (la raie E est utilisée pour le calibrage), l'oxygène atomique, l'hydrogène atomique, les atomes de chlore et de brome et l'oxyde d'azote (la raie D est utilisée) le facteur  $Q$  est directement tiré des tables (Tableau III.2).

Pour le radical SO, nous utilisons la raie A. Il convient alors de multiplier  $Q_A$  par 1,05 pour tenir compte de l'abondance de l'isotope  $^{32}\text{SO}$  (95%) pour obtenir  $Q_{SO}$  à partir de l'intensité mesurée (Westenberg, 1973).

Par contre, lorsqu'on envisage le spectre de OH, chacune des deux raies A et B possédant un facteur Q, il faut calculer le facteur de calibrage  $Q_{OH}$  (Q total) pour le radical hydroxyle OH puisqu'on intègre sur l'ensemble des raies A et B.

Nous pouvons écrire :

$$N_{OH} = Q_A A_A = Q_B A_B = Q_{OH} A_{OH}$$

avec :

$N_{OH}$  = concentration en radical hydroxyle OH

$Q_A, Q_B$  = facteurs de calibrage des raies A et B du spectre de OH

$A_A, A_B$  = aires sous les pics des raies A et B

d'autre part :

$$A_{OH} = A_A + A_B = \text{aire sous pic du spectre de OH}$$

d'où l'on tire :

$$Q_{OH} = \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} = \frac{Q_A}{2} = \frac{Q_B}{2}$$

et par conséquent :

$$Q_{OH} = 101 \frac{\beta^2}{2\mu_{OH}^2}$$

En ce qui concerne le radical SH un raisonnement analogue nous conduit à l'expression du facteur de calibrage  $Q_{SH}$  suivante :

$$Q_{SH} = \frac{2(Q_A^2 + Q_B^2)}{2Q_A + Q_B}$$

dans laquelle  $Q_A$  et  $Q_B$  représentent les facteurs de calibrage des raies A et B de plus bas champ. Finalement

$$Q_{SH} = 210,4 \frac{\beta^2}{2\mu_{SH}^2}$$

Un calcul analogue conduit à la détermination de  $Q_{NO}$  pour l'ensemble des neuf raies A, B, C, D, E, F, G, H, I du spectre de NO (Tableau III.2).

$$Q_{NO} = 0,68.10^3 \frac{\beta^2}{2\mu_{NO}^2}$$

et en ce qui concerne la raie D utilisée pour le calibrage

$$Q_D = 5,09.10^3 \frac{\beta^2}{2\mu_{NO}^2}$$

FACTEURS DE CALIBRAGE DES ESPECES PARAMAGNETIQUES DETECTEES.

Espece paramagnétique Etat	Raies	Facteur de calibration	Q <sub>total</sub> utilisé
H <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> , J = 1/2	A, B	Q <sub>A</sub> = Q <sub>B</sub> = 2,00	Q <sub>H</sub> = 2,00
O 3P		Q <sub>O</sub> = 0,206 (sextet ; 300 K)	Q <sub>O</sub> = 0,206
O <sub>2</sub> <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub>	B	Q <sub>E</sub> = 55,4 (300 K)	Q <sub>O2</sub> = 55,4
OH <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub> , J = 3/2	A, B	Q <sub>A</sub> = Q <sub>B</sub> = 202 $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{OH}}$ (Triplet ; 300 K)	Q <sub>OH</sub> = 101 $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{OH}}$ = 0,157
SO	A	Q <sub>A</sub> = 9,04.10 <sup>3</sup> $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{SO}}$	Q <sub>SO</sub> = 1,05 Q <sub>A</sub> = 0,17
SH	A, C, D, F	Q <sub>I</sub> = 370 $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{SH}}$	Q <sub>SH</sub> = 0,047
	B, E	Q <sub>II</sub> = 278 $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{SH}}$	
NO <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub> , J = 3/2	A, B, C, G, H, I	Q <sub>I</sub> = 6,78.10 <sup>3</sup> $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{NO}}$ (doublet ; 300 K)	Q <sub>NO</sub> = 0,68.10 <sup>3</sup> $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{NO}}$ = 117 (9 raies)
	D, E, F	Q <sub>II</sub> = 5,09.10 <sup>3</sup> $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{NO}}$ (doublet ; 300 K)	Q <sub>O</sub> = 5,09.10 <sup>3</sup> $\frac{\beta^2}{2\mu^2_{NO}}$ = 8,76

β = magneton de Bohr ; μ = moment dipolaire magnétique permanent  
 μ<sub>OH</sub> = 1,66 Debye ; μ<sub>SO</sub> = 1,55 Debye ; μ<sub>SH</sub> = 0,62 Debye ; μ<sub>NO</sub> = 0,158 Debye

TABEAU III.2

### 3 - Mesure de l'aire sous la courbe d'absorption.

Pour mesurer l'aire sous la courbe d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la méthode de double intégration numérique de la dérivée première de la courbe d'absorption (Herry et col., 1970). Elle consiste à découper l'abscisse du spectre en  $n$  intervalles de longueur égale, séparés par une distance  $d$  et à mesurer la hauteur  $h_r$  au milieu de chaque intervalle. Dans ce cas la hauteur du pic d'absorption à la  $p^{ième}$  division est donnée par :

$$I_p = d \sum_{r=1}^p h_r$$

Le pic d'absorption est ainsi approximativement un polygone à  $n$  unités et l'aire sous pic est donnée par :

$$A = 1/2 d^2 [ h_1 + (2h_1 + h_2) + (2h_1 + 2h_2 + h_3) + \dots \\ \dots + (2h_1 + 2h_2 + 2h_3 + \dots + 2h_{n-1} + h_n) ]$$

c'est-à-dire :

$$A = 1/2 d^2 \sum_{r=1}^n (2n - 2r + 1) h_r$$

Cette sommation est une bonne approximation de l'aire sous pic, seulement quand le spectre est symétrique et ne présente pas de dérive de ligne de base. Cette dernière peut être corrigée en mesurant les ordonnées de la ligne de base apparente obtenue en joignant les extrémités du spectre par une ligne droite et en soustrayant de l'aire totale la quantité :

$$1/2 n d^2 \sum_{r=1}^n h_r$$

La correction peut être introduite dans le calcul donné par l'aire :

$$A = 1/2 d^2 \sum_{r=1}^n (n - 2r + 1) h_r$$

Un système d'acquisition et de traitement des données relié au spectromètre RPE a été mis au point au laboratoire (Carlier et col., 1987) pour le calcul de l'aire sous la courbe d'absorption. Ecrit en basic et en langage machine il permet l'acquisition et le calcul de l'aire sous la courbe d'absorption d'un spectre digitalisé sur 10000 points, en 5 secondes.

#### IV - DETERMINATION DES FRACTIONS MOLAIRES DES ATOMES ET DES RADICAUX DANS LA FLAMME.

Un des problèmes importants de l'échantillonnage par sonde est la perturbation de l'échantillon prélevé à l'intérieur de la sonde, notamment dans le cas du dosage des espèces réactives telles que H, O, OH, SO et SH. Il est donc indispensable de tenir compte des réactions susceptibles de détruire ces espèces pour pouvoir accéder à leurs concentrations dans la flamme.

Nous envisagerons tout d'abord la relation existant entre le temps mis par les espèces prélevées pour être détectées (temps de vol) et leur durée de vie. Nous considérerons ensuite les différentes réactions susceptibles de se produire pendant le temps de vol des espèces. Enfin nous décrirons et validerons la méthode expérimentale mise au point pour accéder aux concentrations des espèces réactives dans la flamme.

##### 1 - Durée de vie et temps de vol des espèces réactives.

Pour que les fractions molaires mesurées  $X_m$  correspondent à celles de la flamme  $X$ , il est indispensable que le temps de vol  $\Delta t$  des espèces labiles entre le point d'extraction (extrémité de la sonde) et le centre de la cavité résonnante RPE soit très inférieur à la durée de vie  $\Delta \tau$  de ces mêmes espèces dans la sonde (Figure III-9) :

$$\Delta t \ll \Delta \tau$$

Le temps de vol  $\Delta t$  peut être calculé par l'expression :

$$\Delta t = V/pRT_0D_M$$

où  $V$  ( $50 \text{ cm}^3$ ) représente le volume compris entre la microfuite et le centre de la cavité résonnante,  $p$  ( $3 \cdot 10^{-2}$  Torr) la pression régnant dans la sonde qui est fonction du débit molaire  $D_M$  ( $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$ ) à travers le trou, des caractéristiques du système de pompage et de la conductance du système, et  $T_0$  la température ambiante. Le temps de vol moyen vaut alors

$$\Delta t = 3,5 \text{ ms}$$

La durée de vie  $\Delta \tau$  d'une espèce  $k$  peut être définie (Sochet, 1971) par l'expression

$$\Delta \tau = (X_k) / (d(X_k)/dt)_d$$

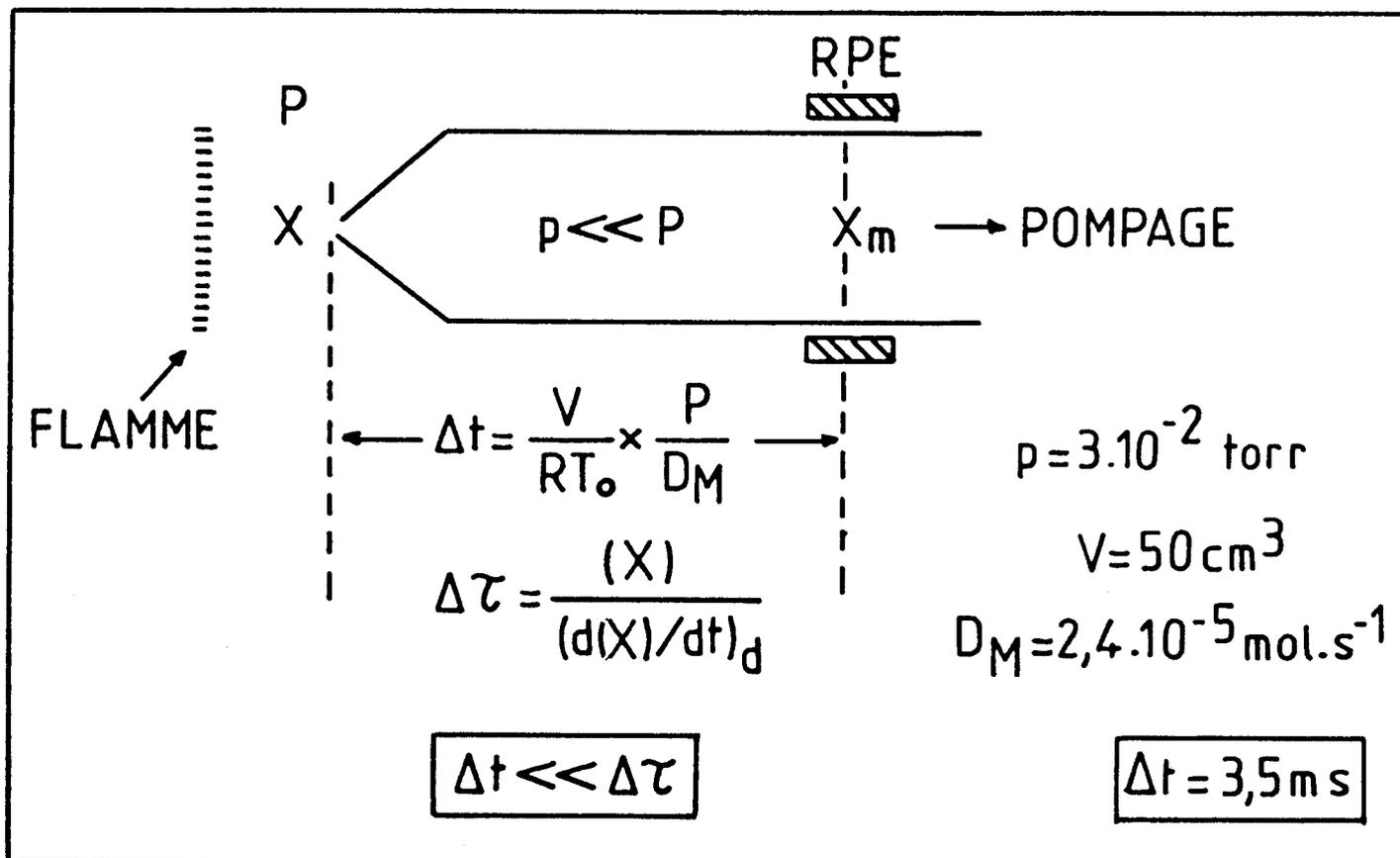


Figure III-9 : Durée de vie et temps de vol des espèces dans la sonde.

dans laquelle  $(d(X_k)/dt)_d$  est la vitesse de disparition de l'espèce considérée suivant chacune des réactions élémentaires pouvant intervenir à l'intérieur de la sonde entre le prélèvement et la détection.

2 - Réactions parasites pouvant modifier la fraction molaire X d'une espèce pendant le temps de vol.

Dans le cas le plus général la disparition des espèces réactives peut intervenir par destructions à la paroi, par réactions avec une molécule M ou par réactions biradicalaires de telle sorte que, en supposant que l'écoulement dans la sonde puisse être assimilé à un écoulement piston, nous pouvons en déduire différentes lois d'évolution..

a - Réactions de rupture hétérogène à la paroi.



Ce type de réaction conduit à une évolution de X du type :

$$X_m = X \exp(-kt)$$

dans laquelle  $X_m$  représente la fraction molaire mesurée, X la fraction molaire de l'espèce dans la flamme (au voisinage de l'extrémité de la sonde de prélèvement).

Soit pour t égal au temps de vol et en introduisant la durée de vie  $\Delta\tau = 1/k$

$$X_m = X \exp(-\Delta t/\Delta\tau)$$

En supposant que l'on se trouve en régime cinétique (Sochet, 1971), c'est-à-dire que la concentration des centres actifs est déterminée par l'efficacité à la paroi  $\epsilon$  pour détruire ces espèces, hypothèse qui paraît assez vraisemblable dans nos conditions, la constante de vitesse k est égale à :

$$k = a \frac{\epsilon v}{d}$$

expression dans laquelle a est une constante dépendant de la géométrie de la sonde, v est la vitesse moyenne de l'espèce qui diffuse et d est le diamètre de la sonde.

Dans ces conditions,  $X_m = X \exp \left( - \frac{V}{RTD_M} \frac{a\epsilon v}{d} p \right)$ , relation dans

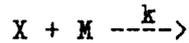
laquelle  $\frac{V}{RTD_M} \frac{a\epsilon v}{d}$  est une constante, que nous noterons A,

indépendante de la pression p dans la sonde.

Ce type de réactions implique donc une évolution linéaire de  $\ln X_m$  avec la pression p :

$$\ln X_m = \ln X - A p$$

**b - Réactions avec une molécule M.**



Si on suppose que M, de fraction molaire  $X_M$ , est en concentration importante par rapport à X (pseudo premier ordre), l'évolution de X est donnée par la relation

$$X_m = X \exp\left(-k \frac{X_M p}{RT_0} t\right)$$

Pour un temps de vol  $t = \Delta t$  et en introduisant la durée de vie  $\Delta \tau = 1/k[M] = RT/kX_M p$ , nous obtenons une expression analogue à la précédente :

$$X_m = X \exp(-\Delta t / \Delta \tau)$$

En remplaçant  $\Delta t$  par son expression en fonction de la pression p, nous obtenons la relation,

$$X_m = X \exp\left(-k \frac{X_M p}{RT_0} t\right) = X \exp\left(-k \frac{X_M V}{(RT_0)^2 D_M} p^2\right)$$

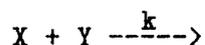
dans laquelle le paramètre :  $-k \frac{X_M V}{(RT_0)^2 D_M}$ , que nous noterons B, est

indépendant de la pression p dans la sonde.

Cette relation conduit à une variation linéaire du logarithme de  $X_m$  avec le carré de la pression

$$\ln X_m = \ln X - B p^2$$

**c - Réactions biradicalaires.**



L'évolution de X est donnée par la relation

$$\frac{1}{X_m} = \frac{1}{X} + k a \frac{p}{RT_0} t$$

dans laquelle le terme a représente le rapport des fractions molaires Y/X.

Pour un temps de vol  $t = \Delta t$ , nous obtenons la relation

$$\frac{1}{X_m} = \frac{1}{X} + k a \frac{V}{(RT_0)^2} p^2$$

dans laquelle le paramètre :  $k a \frac{V}{(RT_0)^2}$  (que nous noterons C)

est indépendant de la pression p dans la sonde. Cette expression conduit à une variation linéaire de l'inverse de la fraction molaire mesurée avec le carré de la pression :

$$\frac{1}{X_m} = \frac{1}{X} + C p^2$$

Dans le cas général, il faudrait donc tenir compte de l'ensemble de ces réactions. La dépendance de  $X_m$  en fonction de p pourrait donc théoriquement être une fonction complexe ; cependant des réactions prépondérantes pourront imposer leurs cinétiques. Envisageons maintenant l'approche expérimentale du problème.

### 3 - Protocole expérimental utilisé :

#### La méthode d'extrapolation à pression nulle.

Toutes les réactions envisagées au paragraphe précédent conduisent à une diminution de la fraction molaire des espèces réactives pendant la phase de prélèvement. Pour accéder aux fractions molaires dans la flamme il est donc nécessaire d'en tenir compte en réduisant leur importance au maximum.

Pour diminuer l'importance des réactions bimoléculaires, la pression dans la sonde est faible ( $p = 3.10^{-2}$  Torr) mais cependant suffisante pour conserver une bonne sensibilité lors de la détection RPE.

Afin de minimiser les destructions à la paroi et d'obtenir un état de paroi reproductible, différents traitements ont été essayés. En particulier au traitement classique avec une solution d'acide fluorhydrique à 10% (Badachhape et col., 1976) qui s'est avéré peu reproductible et qui a tendance à élargir le trou de la sonde, nous avons préféré un traitement NaOH/HNO<sub>3</sub> préconisé par Sepehrad et col. (1979). Ce traitement consiste en un nettoyage pendant 15 heures de la surface par une solution de soude NaOH/10M puis à une désactivation de cette surface pendant le même temps avec une solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub>/10M. Les auteurs indiquent que vis à vis des atomes d'hydrogène l'activité de la surface traitée de cette façon reste constante même après un contact prolongé avec l'air. Dans notre cas nous n'avons pas retrouvé cette stabilité dans le temps après remise à l'air de la sonde et plusieurs allumages de la flamme. Pour cette raison nous préférons effectuer un traitement NaOH/10M (5 heures) - HNO<sub>3</sub>/10M (5 heures) avant chaque série de mesures qui conduit à une bonne reproductibilité des résultats. De plus quand les parois de la sonde sont exposées au moins pendant 1 heure à un écoulement gazeux contenant des composés soufrés, on observe des signaux RPE stables, plus intenses et ayant un bon rapport signal/bruit. On peut donc penser que dans ces conditions les destructions dans la sonde sont moins importantes et que ce type d'écoulement peut constituer un moyen supplémentaire de traitement de paroi.

Dans ces conditions les fractions molaires mesurées  $X_m$  sont différentes des fractions molaires  $X$  des espèces dans la flamme.

Les méthodes généralement utilisées pour atteindre  $X$  (Chapitre III.1) supposent que la destruction des radicaux est due essentiellement aux parois et consistent à faire une étude de l'évolution de la concentration des radicaux en déplaçant la cavité par rapport à la sonde et à extrapoler à distance nulle (Westenberg et Fristrom, 1965). Les irrégularités du quartz utilisé, la difficulté d'accord cavité-klystron, la variation de la sensibilité du système de détection selon la position de la cavité résonnante RPE nous ont amené (1) à fixer la distance extrémité de la sonde-centre de la cavité RPE à sa valeur minimale (150 mm), (2) à faire varier la pression  $p$  dans la sonde (donc le temps de vol  $\Delta t$ ) et (3) à

extrapoler à pression  $p$  nulle pour tenir compte des réactions susceptibles de se produire dans la sonde. Ainsi l'évolution de  $X_m$  avec la pression a été étudiée pour obtenir la fraction molaire  $X$  des espèces réactives dans la flamme. Pour chaque cas expérimental seule l'évolution de  $\ln X_m$  avec la pression est linéaire ; observation qui montre dans notre cas la prépondérance des réactions de destruction à la paroi. La fraction molaire  $X_m$  des espèces réactives a été mesurée pour différentes valeurs de la pression  $p$  dans la gamme  $3 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$  Torr et une méthode d'extrapolation à pression nulle (Pauwels et col. 1982, 1986) est utilisée pour déterminer la fraction molaire  $X$  des espèces dans la flamme. Ainsi comme le montre la figure III-10, pour les différentes espèces paramagnétiques  $O_2$ ,  $SO$ ,  $H$ ,  $O$  et  $OH$  détectées dans les gaz brûlés de flammes méthanol-air éventuellement dopées par le sulfure d'hydrogène, on constate une évolution linéaire de  $\ln X_m$  en fonction de la pression  $p$  dans la gamme de pression  $3 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$  Torr

$$\ln X_m = \ln X - A p$$

conduisant à une cinétique globale d'ordre 1 pour la destruction des espèces dans la sonde . L'efficacité de destruction des différentes espèces augmente dans l'ordre  $O_2$ ,  $SO$ ,  $H$ ,  $O$  et  $OH$ .

D'autre part quelle que soit la position de la sonde dans une flamme de composition quelconque (richesse, additif) les courbes d'extrapolation (Figure III-11) restent parallèles les unes aux autres pour une même espèce. On peut donc considérer que les paramètres  $A$  (donnés dans le tableau III.3) sont caractéristiques des espèces et de leur aptitude à réagir à la paroi.

Esèce	$O_2$	$SO$	$H$	$O$	$OH$
$A(\pm 0,1) \text{Torr}^{-1}$	0	0,3	1,3	11,3	29

Valeurs des paramètres  $A$  dans le cas d'une sonde traitée préalablement par  $NaOH/HNO_3$  et in-situ par les espèces sulfurées.

Tableau III-3

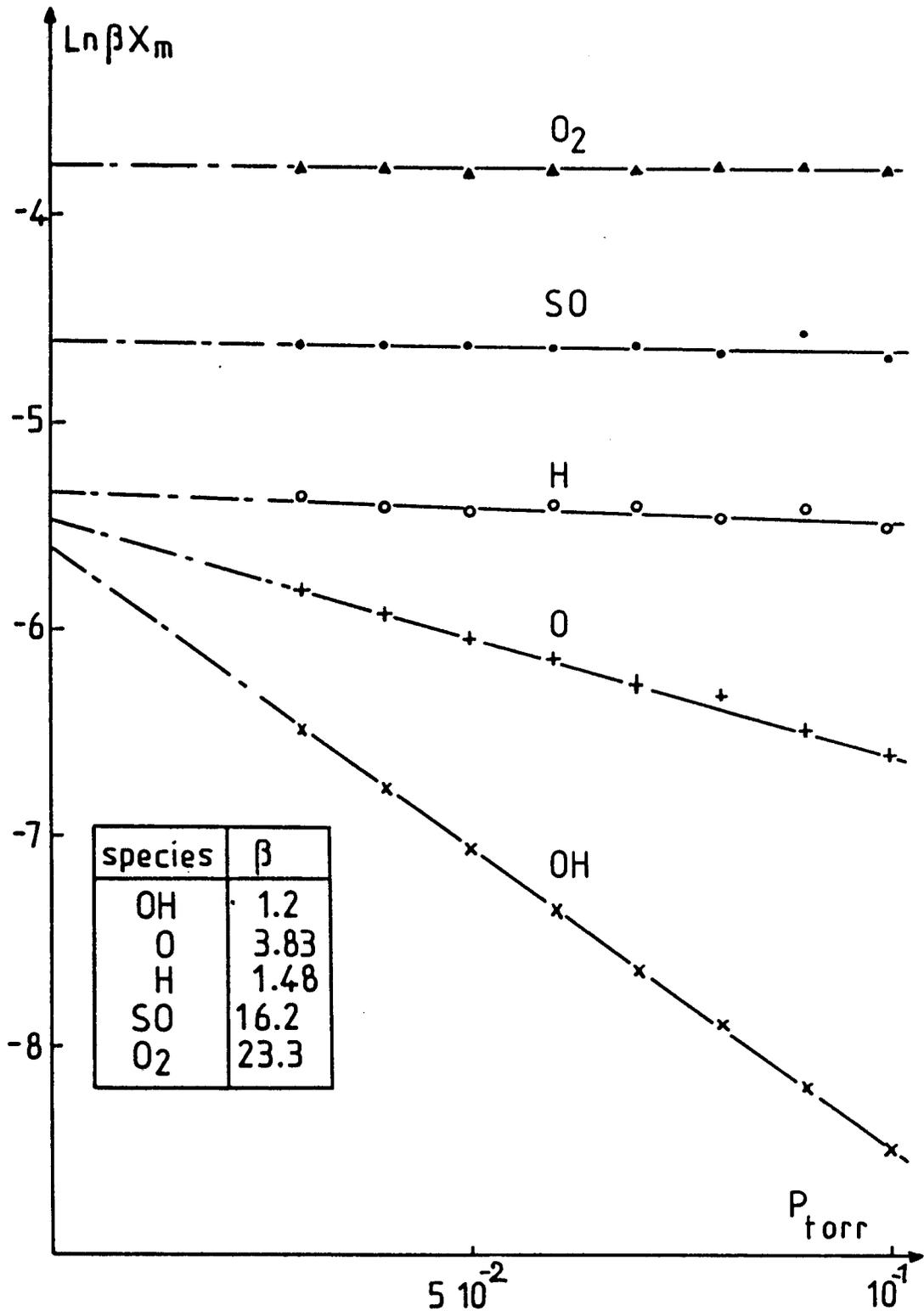


Figure III-10 : Evolution de  $\text{Ln} \beta X_m$  avec la pression  $p$  dans la sonde dans le cas de H, O, OH, O<sub>2</sub> et SO dans les gaz brûlés ( $d=8 \text{ mm}$ ) d'une flamme CH<sub>3</sub>OH-Air ( $\rho = 1,08$ ) éventuellement dopée par H<sub>2</sub>S.  
 $\beta$  : coefficient utilisé pour représenter toutes les espèces sur la même échelle.

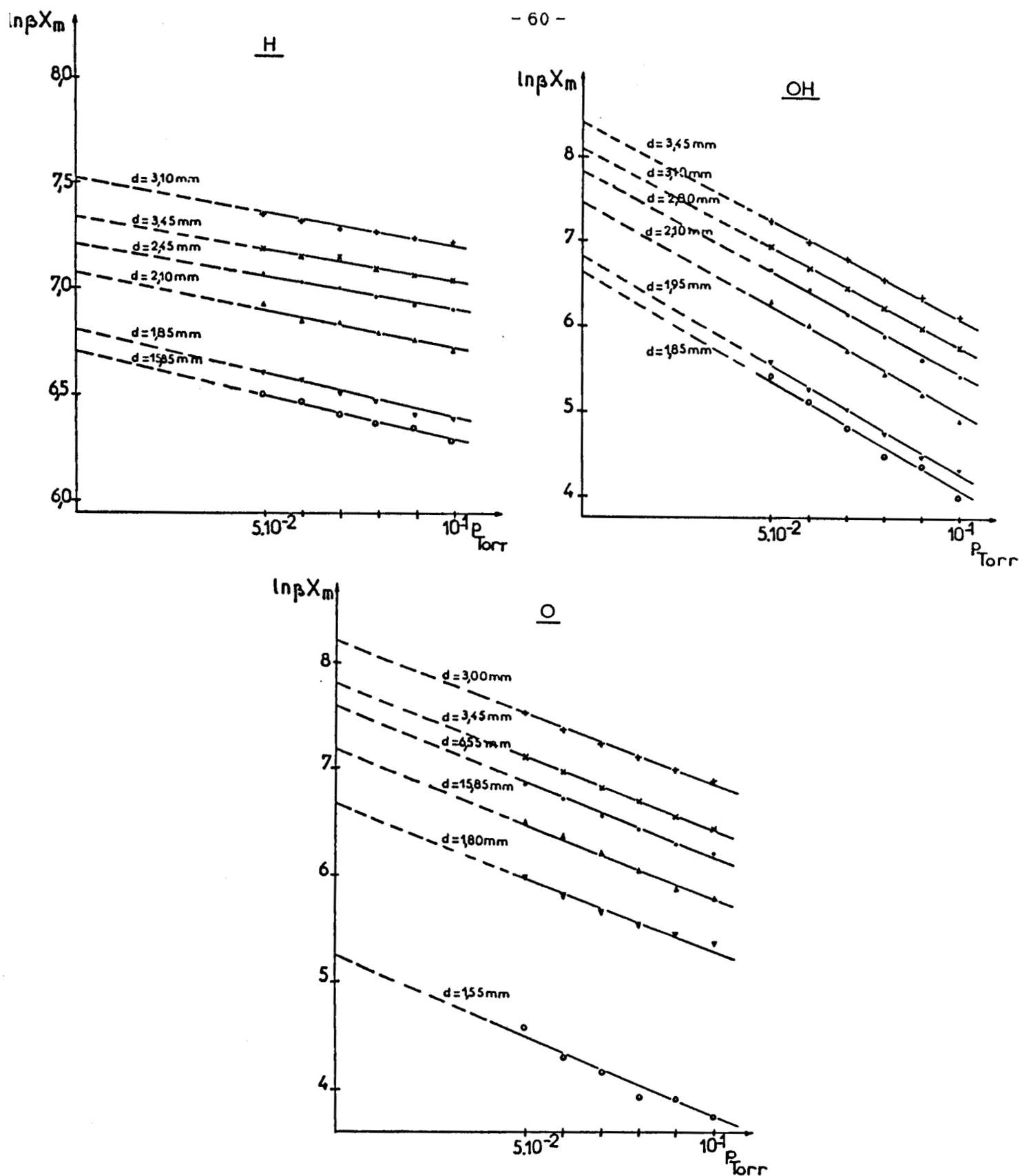


Figure III-11 : Evolution de  $\ln\beta X_m$  des espèces H, O, OH en fonction de la pression dans la sonde d'extraction pour différentes positions de la sonde dans la flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ). Dans ce cas la sonde n'a pas été traitée in-situ par  $H_2S$ .

Les fractions molaires  $X$  des espèces H, O, OH, SO et  $O_2$  dans la flamme sont donc obtenues à partir des fractions molaires  $X_m$  mesurées à  $p = 3.10^{-2}$  Torr par application du paramètre  $A$  suivant la relation :

$$X = X_m \exp(3.10^{-2} A)$$

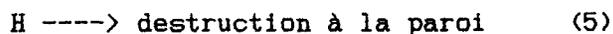
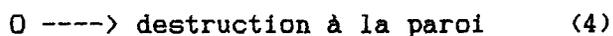
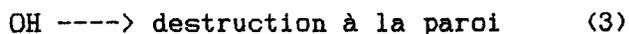
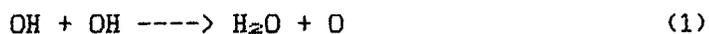
Les courbes d'extrapolation représentées sur la figure III-11 ont été obtenues dans le cas d'une paroi traitée uniquement avec NaOH/HNO<sub>3</sub> et qui n'a pas été au préalable parcourue par un écoulement gazeux contenant des espèces soufrées. Les fractions molaires de H, O et OH extrapolées sont équivalentes à celles obtenues sur la figure III-10 mais dans ce cas la paroi semble plus efficace pour la destruction des espèces puisque les pentes des courbes d'extrapolation sont plus grandes.

#### 4 - Modélisation de l'évolution des espèces dans la sonde.

Pour évaluer l'importance relative des réactions bimoléculaires et des destructions à la paroi à l'intérieur de la sonde et pour justifier la validité de la méthode d'extrapolation à pression nulle, nous avons modélisé l'évolution des espèces dans les conditions expérimentales de prélèvement dans le cas d'une flamme méthanol-air stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ).

La sonde est alors considérée comme un réacteur piston opérant à pression constante et à température ambiante.

Les réactions les plus importantes pouvant intervenir dans la sonde sont des réactions biradicalaires (Westenberg et Fristrom, 1965 ; Brown et col. 1978) et des destructions à la paroi des radicaux.



Pour les réactions (1) et (2) les valeurs déterminées par Farquharson et Smith (1980) :  $k_1 = 1,08.10^{12} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , par Brune, Schwab et Andersson (1983) :  $k_2 = 1,98.10^{13} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et recommandées par CODATA Task Group on Chemical Kinetics (Baulch et col., 1984) ont été utilisées.

Le système a été modélisé pour différentes valeurs des constantes de vitesse des réactions de premier ordre (3), (4) et (5) et des fractions molaires initiales en utilisant la méthode de Monte Carlo (Carlier et Perche, 1980).

Dans un premier temps, les valeurs extrapolées des fractions molaires des radicaux ( $X_{OH} = 3.10^{-3}$  ;  $X_O = 1,1.10^{-3}$  ;  $X_H = 3,2.10^{-3}$ ) obtenues dans les gaz brûlés (à 8 mm du front de flamme) d'une flamme méthanol-air stoechiométrique ont été introduites comme conditions initiales. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-12 pour les espèces H, O et OH.

Une évolution linéaire de  $\ln X$  en fonction de la pression et une très bonne correspondance entre les résultats simulés (Figure III-12, courbes 1) et expérimentaux (points) ont été obtenues pour les constantes de vitesse de destruction à la paroi suivantes :

$$k_3 = 200 \text{ s}^{-1}, k_4 = 30 \text{ s}^{-1} \text{ et } k_5 = 30 \text{ s}^{-1}$$

Les coefficients d'efficacité à la paroi  $\epsilon$  des différentes espèces H, O et OH peuvent alors être calculés en utilisant la relation

$$\epsilon = \frac{2 r k}{c} = 2 r k \left[ \frac{\pi M}{8 R T} \right]^{1/2}$$

dans laquelle  $r$  est le rayon de la sonde,  $c$  et  $M$  représentant respectivement la vitesse moléculaire moyenne et la masse molaire de l'espèce considérée. Dans ces conditions, les coefficients d'efficacité à la paroi calculés sont respectivement :

$$\epsilon_H = 2,5.10^{-4} ; \epsilon_O = 9,9.10^{-4} \text{ et } \epsilon_{OH} = 6,8.10^{-3}.$$

La valeur obtenue pour  $\epsilon_H$  est voisine de celles reportées par Sepehrad et col. (1979) ( $\epsilon_H = 0,78 \pm 0,3.10^{-4}$ ) pour le même type de recouvrement. Pour le radical OH, notre valeur est en bon accord avec les valeurs de McKenzie et col. (1973) :  $6.10^{-3} < \epsilon_{OH} < 7,4.10^{-3}$ , déterminées expérimentalement et par modélisation de la décroissance du radical hydroxyle sur une paroi lavée à l'acide nitrique.

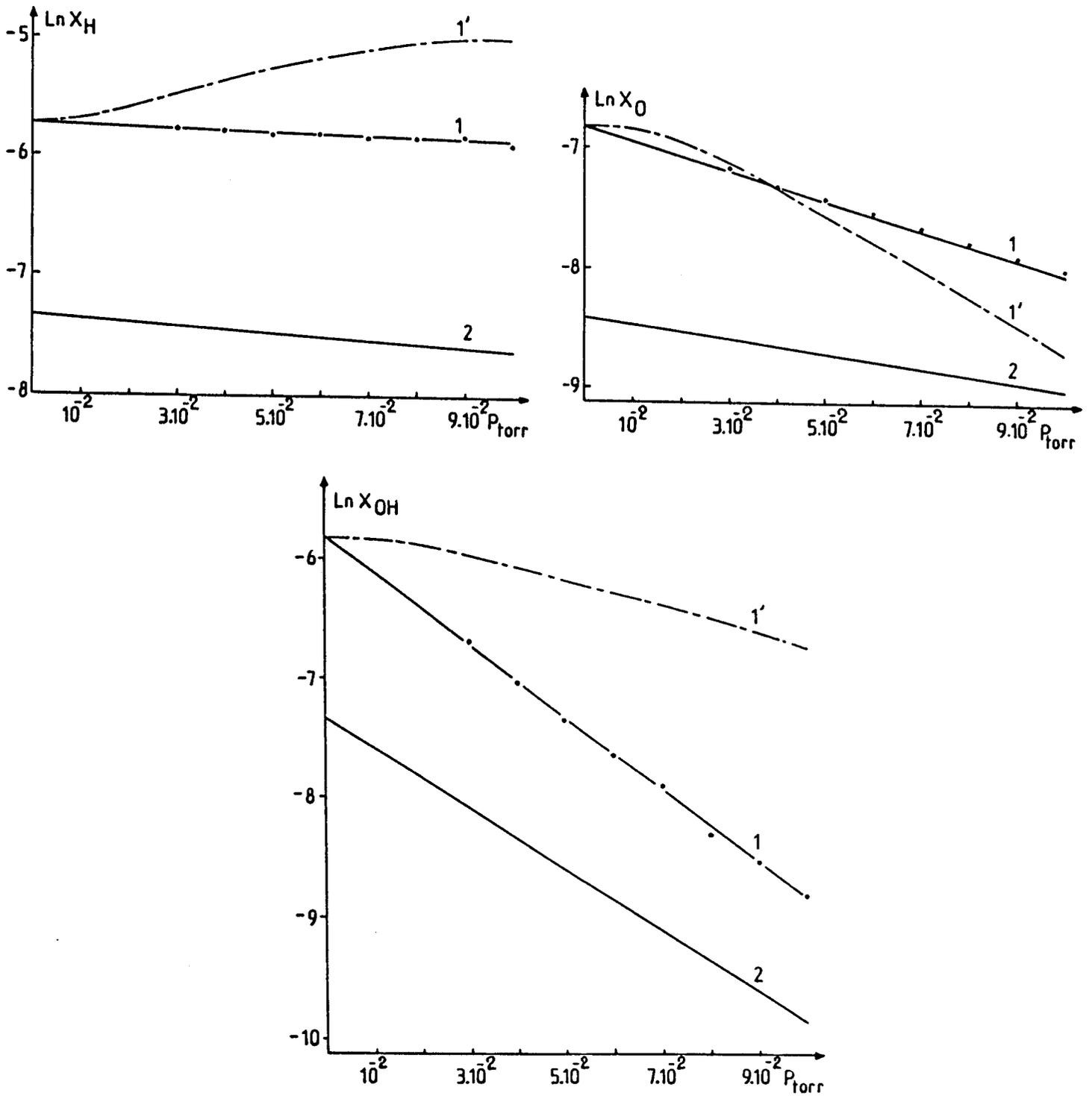


Figure III-12 : Modélisation de l'évolution de  $\text{Ln} X$  avec la pression  $p$   
1 - Réactions homogènes et hétérogènes.  
1'- Réactions homogènes uniquement.  
2 - Réactions homogènes et hétérogènes mais avec des fractions molaires initiales divisées par 5.  
Les points représentent les résultats expérimentaux.

On constate de plus que bien que la contribution des réactions homogènes soit relativement importante (Figure III-12, courbes 1') l'évolution reste linéaire et confirme la prépondérance des réactions de rupture à la paroi des espèces réactives pendant la phase de prélèvement.

Dans un second temps les fractions molaires initiales des radicaux H, O et OH ont été divisées par 5 afin de simuler leur évolution dans la flamme. En conservant les mêmes valeurs de constantes de vitesses pour les réactions 1 à 5, l'évolution de  $\ln X$  avec la pression  $p$  reste linéaire (Figure III-12, courbes 2) mais les pentes sont différentes de celles obtenues expérimentalement (Figure III-12, courbes 1). Ces observations sont en contradiction avec les résultats expérimentaux (Figure III-11) qui montrent que l'échantillonnage en différents endroits dans la flamme donne des droites de pente similaire avec un facteur  $A$  caractéristique de chaque espèce. Ce désaccord entre expérience et simulation est certainement dû au modèle simplifié utilisé pour décrire le phénomène dans la sonde. Un modèle plus élaboré devrait tenir compte de l'évolution de la pression dans la sonde et de la grande complexité des phénomènes intervenant dans le cône de la sonde d'extraction pendant les premières phases du prélèvement.

Avec des flammes dopées par le sulfure d'hydrogène, d'autres réactions mettant en jeu des espèces soufrées doivent être considérées. La concentration du radical SH est trop faible pour conduire à une importante diminution des autres espèces réactives. En ce qui concerne SO, il est bien connu (Fair et Thrush, 1968 ; Jourdain et col., 1979) que la réaction avec OH,  $SO + OH \rightarrow SO_2 + H$  est très rapide ( $k \approx 5.10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) comparée aux réactions similaires avec H et O. Cependant si on considère que la réaction  $SO + OH \rightarrow SO_2 + H$  se produit par l'intermédiaire du complexe de collision (HOSO)\* (Howard et Smith, 1983), sa constante de vitesse peut être dans la région de falloff dans le domaine de pression ( $3.10^{-2} - 10^{-1} \text{ Torr}$ ) étudié, ce qui expliquerait l'apparente stabilité de l'espèce SO dans la sonde (Figure III-10).

##### 5 - Remarques.

a)- Nous avons mis en évidence le radical SH dans une flamme méthanol-air stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) dopée par 3,4%  $H_2S$  (Figure III-7). Cependant le rapport signal/bruit du spectre RPE observé était trop faible

pour déterminer sa concentration et pour étudier son comportement dans la sonde de prélèvement.

b) - L'atome de soufre S a été détecté dans un mélange  $H_2O/H_2S$  excité par décharge microonde. Une étude de son spectre RPE dans les différentes flammes dopées par le sulfure d'hydrogène (flammes VI et VII) s'est révélée infructueuse. Ceci peut être lié d'une part aux valeurs du facteur de décomposition spectrale  $g$  très proches pour les états  $3P_1$  des atomes d'oxygène ( $g_O = 1,501029$ ) et de soufre ( $g_S = 1,500986$ ) (Brown, 1966) qui conduisent à un très faible décalage (1 gauss) de leurs spectres RPE, et d'autre part aux grandes concentrations relatives d'oxygène atomique observées dans les flammes étudiées.

c) - Les spectres RPE des atomes de chlore et de brome ont simplement été mis en évidence dans les flammes étudiées (Pauwels et col., 1982), aucune étude de la structure de ces flammes dopées n'ayant été entreprise.

d) - La Résonance Paramagnétique Electronique en phase gazeuse est limitée à l'étude des radicaux atomique, diatomique et triatomique linéaire à cause du couplage important du moment angulaire de rotation avec le moment angulaire orbital et le spin électronique. Ce couplage conduit à une telle multitude de niveaux que la sensibilité diminue en se divisant sur un grand nombre de raies spectrales. Ainsi dans beaucoup de cas l'intensité des raies est trop faible pour permettre la détection. Au contraire, en phase solide, le moment angulaire de rotation est bloqué (quenching) et il devient possible de détecter de très faibles concentrations de radicaux polyatomiques ( $R\cdot$ ,  $CH_3O_2\cdot$ ,  $HO_2\cdot$ , ...) par piégeage sur un doigt froid (77 K) dans une matrice de  $CO_2$  (Carlier et Sochet, 1974, 1975a, 1975b, 1977 ; Carlier et col., 1989).

Cette technique a été par ailleurs amplement développée au laboratoire pour l'étude des réactions d'oxydation en phase gazeuse (Agkpo et Sochet, 1974) ou de flammes de second stade stabilisées sur brûleur (Corre et col., 1989).

## V - CONCLUSION.

Nous avons mis au point une **méthode expérimentale** permettant l'analyse simultanée des produits moléculaires ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , et  $\text{SO}_2$ ) et des espèces réactives telles que  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{SO}$  et  $\text{SH}$  qui combine les techniques de la chromatographie en phase gazeuse et de la résonance paramagnétique électronique.

L'échantillonnage pour l'analyse des produits moléculaires et des espèces à courte durée de vie s'effectue à partir de la **même sonde** d'extraction dont la géométrie est telle que s'il existe une faible perturbation de la flamme, celle-ci est identique pour les deux types d'analyse.

L'amélioration importante apportée par notre **méthode d'extrapolation à pression nulle** pour tenir compte des réactions susceptibles de se produire dans la sonde a permis pour la première fois à notre connaissance de déterminer simultanément les profils de fractions molaires des radicaux  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{SO}$  dans les flammes, notamment grâce à l'utilisation d'une cavité RPE à large accès permettant d'observer à la fois les transitions dipolaires magnétique ( $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ) et électrique ( $\text{OH}$ ,  $\text{SO}$ ). De plus les spectres RPE des espèces paramagnétiques détectées ont une structure hyperfine bien résolue et ont été obtenus avec un très bon rapport signal/bruit. La quantité minimale de radicaux détectable par notre méthode est de l'ordre de 50 ppm à  $10^{-1}$  Torr.

Ceci augmente considérablement l'intérêt de cette méthode, pour l'analyse de la structure des flammes, qui a été préconisée initialement par Westenberg et Fristrom (1965) pour la détermination quantitative de la concentration des atomes d'hydrogène et d'oxygène.

L'avantage indéniable de la résonance paramagnétique électronique est qu'elle permet une mesure relativement facile des concentrations absolues des espèces détectées en utilisant des substances de référence telles que  $\text{O}_2$  et  $\text{NO}$ . Contrairement à la spectrométrie de masse, elle évite l'utilisation de techniques de déconvolution parfois fastidieuses ou l'hypothèse des pseudo-équilibres dans les gaz brûlés, liée à la précision des constantes d'équilibre et des données thermodynamiques, pour déterminer les concentrations de certains produits stables et des radicaux dans la flamme.

Cependant la résonance paramagnétique électronique en phase gazeuse présente deux inconvénients importants par rapport à la technique de prélèvement par faisceau moléculaire couplé à une analyse par spectrométrie de masse:

- Le maintien dans la sonde de prélèvement d'une pression suffisante ( $3.10^{-2}$  Torr) pour conserver une sensibilité acceptable pour la détection RPE ne permet pas d'obtenir un faisceau moléculaire qui éviterait la destruction des espèces pendant le temps de vol.

- Le nombre d'espèces détectables est limité aux atomes et radicaux simples diatomiques. A cause d'un nombre trop important de niveaux de rotation les radicaux polyatomiques, tels que  $CH_3$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_2OH$ ,  $CHO$ ,..., facilement mis en évidence par spectrométrie de masse, ne sont pas mesurables en phase gaz par RPE.

## **CHAPITRE IV**

### **DETERMINATION DES PROFILS DE TEMPERATURE**

## DETERMINATION DES PROFILS DE TEMPERATURE

Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif expérimental utilisé pour déterminer le profil de température des flammes étudiées et les techniques employées pour tenir compte des pertes de chaleur engendrées par conduction, par radiation et par la présence de la sonde de prélèvement.

### I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Les profils de température sont mesurés par un thermocouple Pt - Rh 18 (platine rhodié 30%-platine rhodié 6%) permettant de déterminer des températures maximales de l'ordre de 2200K. Pour limiter la perturbation de l'écoulement due à l'introduction du thermocouple, celui-ci est constitué de fils de diamètre  $50\mu$ . En outre il doit être recouvert d'un film protecteur mince de manière à l'isoler du milieu ambiant car le métal peut jouer le rôle de catalyseur vis à vis de certaines réactions, en particulier les réactions de recombinaison radicalaire. Si les effets catalytiques avaient lieu ils provoqueraient une augmentation locale de la température sans rapport direct avec la température du milieu. Afin d'éviter ces inconvénients le thermocouple a été recouvert d'une fine couche de céramique  $\text{BeO-Y}_2\text{O}_3$  (Kent, 1970). Le thermocouple, recouvert et isolé dans une gaine de silice, est fixé sur un tube de laiton puis placé dans l'enceinte du brûleur par l'intermédiaire d'un passage étanche. Un dispositif spécial (Figure IV-1) permet sa translation sur l'axe du trou de la sonde, entre le brûleur et l'extrémité de la sonde.

### II - CORRECTIONS DES PERTES PAR CONDUCTION ET PAR RADIATION.

Des corrections doivent être apportées aux températures enregistrées par le thermocouple, car celles-ci sont déterminées par défaut en raison des pertes de chaleur par conduction et par radiation (Fristrom et Westenberg, 1965).

Les pertes par conduction sont d'autant plus grandes que le gradient de température dans la flamme est important. Afin de réduire ces pertes on positionne les fils de  $50\mu$  et la jonction de mesure ( $\varnothing \approx 100\mu$ ) dans un plan parallèle au brûleur dans lequel les variations de température sont relativement faibles par suite du caractère unidimensionnel de la flamme (Figure IV-2).

Quand la température des gaz atteint 1000K environ, les pertes par radiation (Peterson et Laurendeau, 1985) qui se manifestent visuellement par le rougissement du thermocouple ne sont plus négligeables. Pour faire le bilan thermique des échanges de chaleur au niveau du thermocouple écrivons que l'énergie reçue par le couple provenant du flux de gaz est égale à l'énergie cédée par radiation. Soit :

$$B(T_g - T_c) = A(T_c^4 - T_o^4)$$

$$\text{où } B = \alpha \pi d \quad \text{et} \quad A = \sigma \epsilon \pi d$$

avec  $\alpha$  = coefficient d'échange de chaleur

$d$  = diamètre du fil (de la jonction)

$\epsilon$  = coefficient d'émissivité du couple thermoélectrique

$\sigma$  = constante de Stephan-Boltzmann

$T_g$  = température des gaz

$T_c$  = température du thermocouple

$T_o$  = température de la paroi qui absorbe l'énergie rayonnée

L'écart de température  $T_g - T_c$  est mesuré par la méthode de compensation électrique (Wagner et col. 1960). Cette méthode consiste à comparer la température du thermocouple dans la flamme et dans le vide lorsqu'on fait circuler un courant alternatif (8000Hz) d'intensité  $i$  dans le thermocouple. L'appareil utilisé (construit au laboratoire) permet de chauffer progressivement le thermocouple et de mesurer la force électromotrice continue (quelques mv) du couple sans qu'il y ait d'interférences avec le courant alternatif (quelques volts).

Dans le vide, l'énergie électrique fournie par unité de longueur au thermocouple est égale à la perte de chaleur par radiation puisqu'il n'y a pas d'apport extérieur par les gaz. Nous pouvons donc écrire, si  $R$  représente la résistance par unité de longueur du couple,

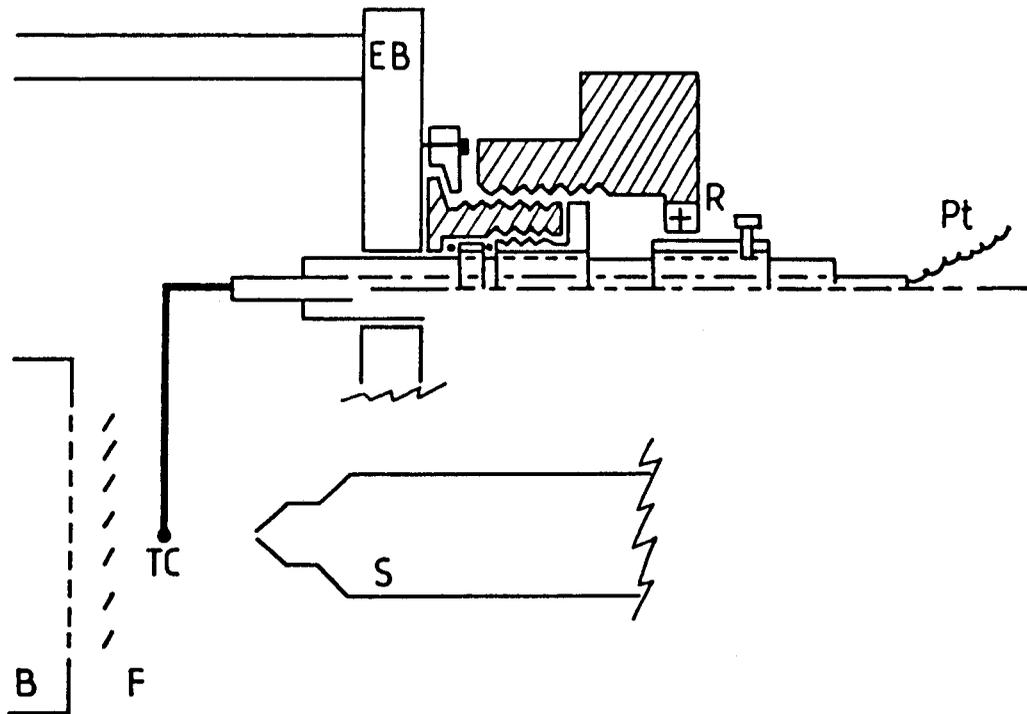


Figure IV-1 : Dispositif permettant le déplacement du thermocouple entre le brûleur et la sonde (S:sonde, B:brûleur, F:flamme, EB:enceinte du brûleur, R:roulement à billes).

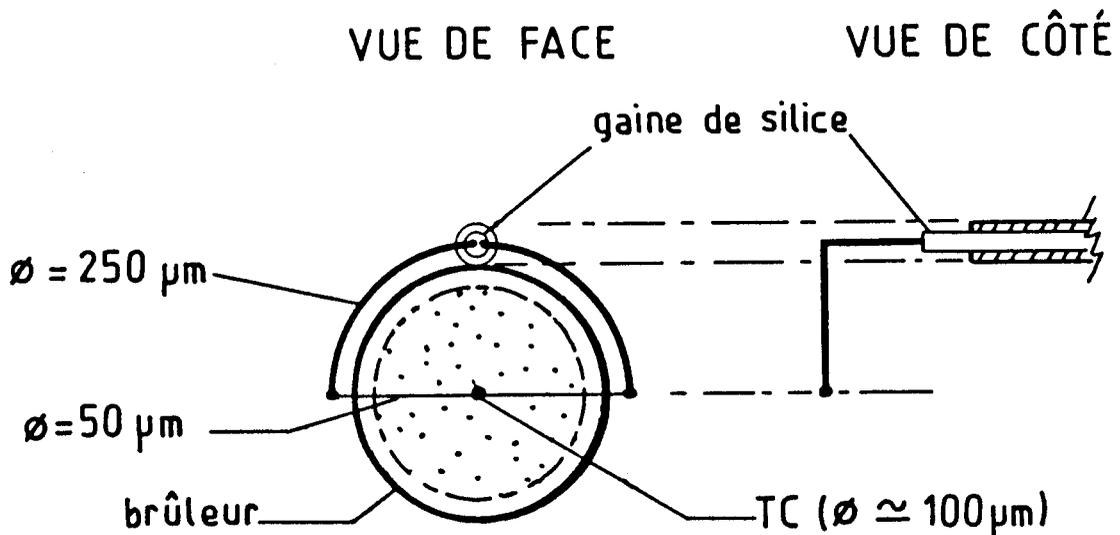


Figure IV-2 : Disposition du thermocouple dans l'enceinte.

$$(Ri^2)_{\text{vide}} = A(T_c^4 - T_0^4)$$

Il est alors possible de tracer la courbe  $i^2 = f(T_c)$  pour le thermocouple considéré (Figure IV-3).

La courbe  $i^2 = f(T_c)$  est établie à  $4,5 \cdot 10^{-6}$  Torr jusqu'à environ  $1500^\circ\text{C}$  (pour éviter la fusion du couple) puis calculée, par une méthode des moindres carrés, avec un polynôme de degré 4, sur 24 points :

$$i^2 = - 0,0224 + 2,0795 \cdot 10^{-4} T_c - 3,9991 \cdot 10^{-7} T_c^2 + 4,839 \cdot 10^{-10} T_c^3 + 6,0229 \cdot 10^{-14} T_c^4$$

avec  $i$  en ampère et  $T_c$  en degré celsius.

Dans la flamme, en chaque endroit, l'équation de bilan s'écrit :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(T_g - T_c) = A(T_c^4 - T_0^4)$$

Il est donc également possible de tracer la courbe  $i^2 = f(T_c)$  en chaque point de la flamme d'abscisse  $d$  (= distance par rapport à la flamme).

La figure IV-3 montre que dans la flamme les courbes  $i^2 = f(T_c)$  sont des droites parallèles entre elles. Pratiquement, il suffit de déterminer leur pente à un endroit de la flamme où la température est relativement basse puis d'extrapoler les valeurs de  $T_c$ , mesurées pour  $i = 0$ , pour les températures plus élevées afin d'éviter la fusion accidentelle du thermocouple.

Aux intersections de la courbe obtenue dans la flamme avec celle mesurée dans le vide, les températures du couple sont égales, ce qui entraîne que les pertes par radiation et les résistances  $R$  sont identiques. Dans ces conditions :

$$(Ri^2)_{\text{flamme}} + B(T_g - T_c) = (Ri^2)_{\text{vide}}$$

donc  $B(T_g - T_c) = 0$  et par conséquent

$$T_g = T_c$$

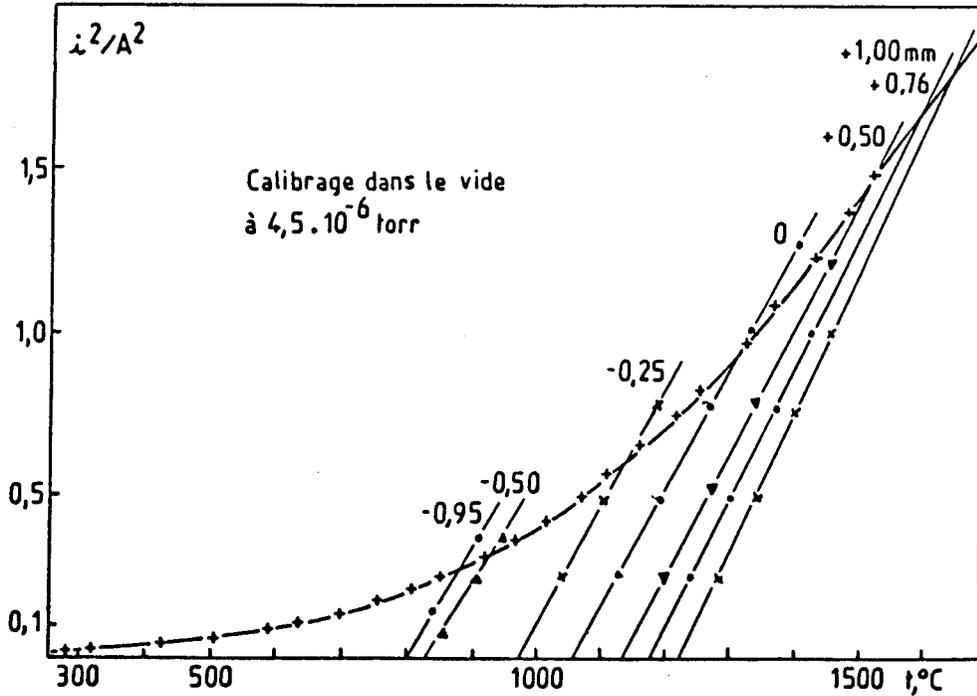


Figure IV-3 : Correction des pertes par radiation par la méthode de compensation électrique (flamme méthanol-air,  $\phi = 1,08$ , en absence de sonde).

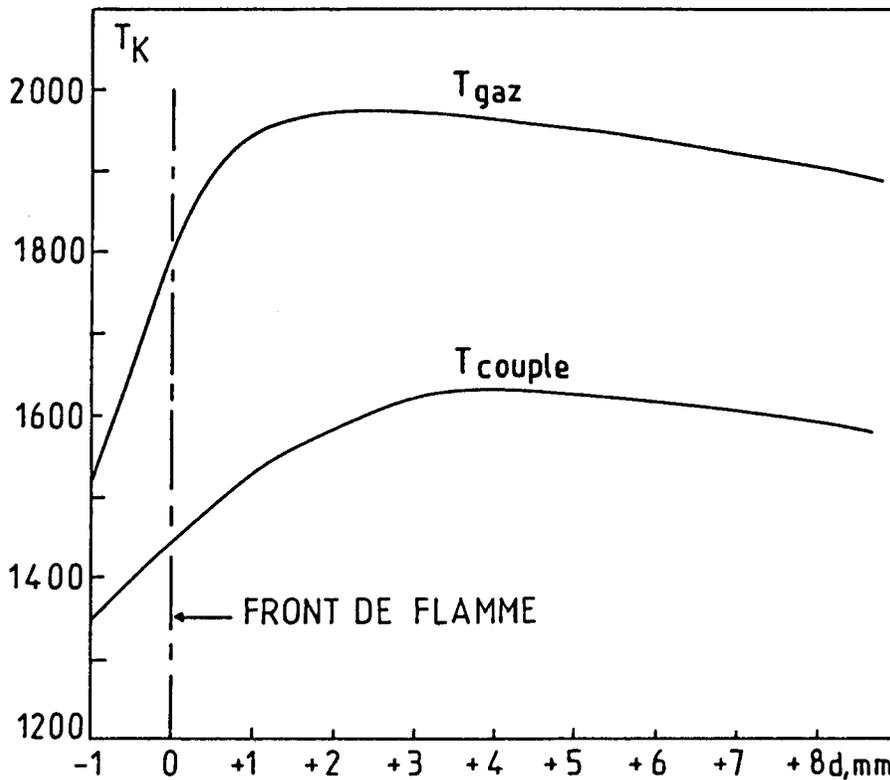


Figure IV-4 : Comparaison des profils de température non corrigée ( $T_c$ ) et corrigée ( $T_g$ ) (flamme méthanol-air,  $\phi = 1,08$ , en absence de sonde).

d'où la possibilité de mesurer le profil de température de flamme corrigée des pertes par radiation (Figure IV-4). On remarque que les écarts de température entre les courbes non corrigées ( $T_{\text{couple}}$ ) et les courbes corrigées des pertes par radiation ( $T_{\text{gaz}}$ ) augmentent avec la température et peuvent atteindre 300K dans les gaz brûlés.

### III - SUPERPOSITION DES PROFILS DE TEMPERATURE ET DE FRACTIONS MOLAIRES.

L'introduction de la sonde d'extraction dans la flamme crée un transfert de chaleur depuis les gaz vers la paroi de la sonde, phénomène dépendant de la nature et de l'épaisseur du matériau dans lequel le cône est construit. Pour rendre cohérents les profils de concentrations et de température, il est indispensable de tenir compte de l'influence de la sonde sur la température.

#### 1 - Influence de la présence de la sonde sur la température mesurée.

Deux approches expérimentales ont été menées pour étudier l'influence de la sonde sur la température de la flamme.

- Nous avons d'abord envisagé l'influence de la position de la sonde sur le profil de température : la sonde est fixée en un endroit de la flamme et un profil de température est établi en déplaçant le thermocouple entre le brûleur et la sonde. La figure IV-5 représente les différents profils de température (corrigés des pertes par radiation) obtenus lors de l'échantillonnage d'une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ) pour plusieurs positions de la sonde par rapport au brûleur ( $(\square)$  : 4 mm ;  $(x)$  : 5,25 mm ;  $(\Delta)$  : 7,25 mm ;  $(\circ)$  : 9,70 mm ;  $(+)$  : 13,30 mm ;  $(\bullet)$  : 23,10 mm). On constate que le pompage thermique par la sonde peut atteindre environ 350K (pour  $d_{\text{F-TC}} = 5$  mm) lorsqu'on compare ces profils avec celui obtenu en absence de sonde (Figure IV-5, courbe en pointillé). De plus dans le front de flamme ( $-1$  mm  $< d_{\text{F-TC}} < +3$  mm) on observe un déplacement des profils de température vers les gaz brûlés, d'environ 1 mm, qui correspond d'une part au refroidissement et d'autre part à la modification des caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement dus à la présence de la sonde.

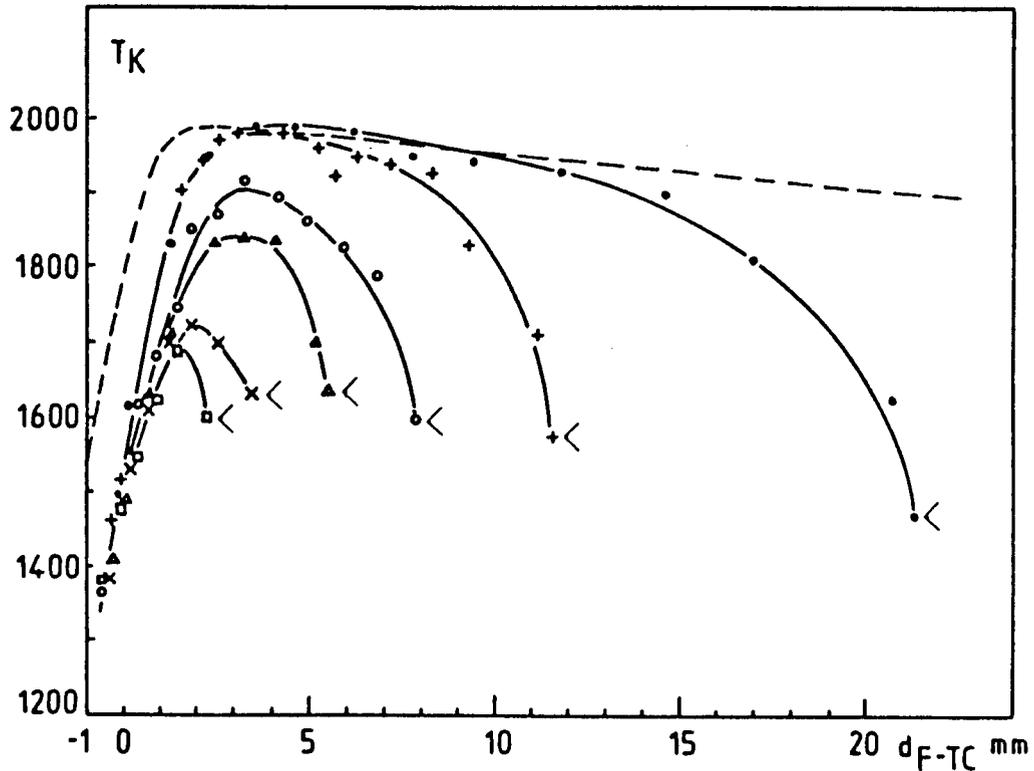


Figure IV-5 : Profils de température déterminés pour différentes positions de la sonde par rapport au brûleur. La courbe en pointillés représente le profil déterminé en absence de sonde.  $d_{F-TC}$  est la distance flamme-thermocouple. Le symbole < schématise la position de la sonde correspondant au profil de température.

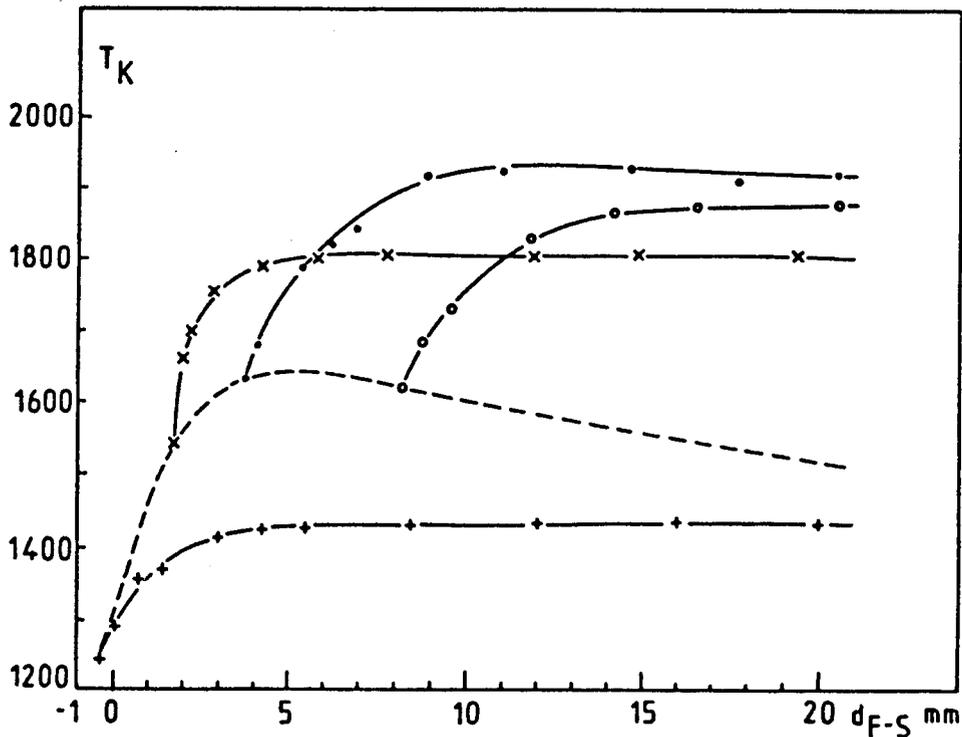


Figure IV-6 : Influence de la position de la sonde en un endroit de la flamme. La courbe en pointillés représente le profil déterminé lorsque le thermocouple est à 0,25 mm de la sonde.  $d_{F-S}$  est la distance flamme-sonde.

- Dans une autre série d'expériences, nous avons fixé la position du thermocouple en un endroit donné de la flamme et suivi l'évolution de sa température en fonction de la position de la sonde. La figure IV-6 montre l'évolution de la température en différents endroits dans la flamme (+) : -0,5 mm ; (x) : +1,25 mm ; (●) : +3,5 mm ; (□) : +8 mm) lorsqu'on approche la sonde. On constate que pour des distances thermocouple-sonde supérieures à 15 mm, la température n'est pas affectée. Quand la distance entre le thermocouple et la sonde diminue, l'effet de refroidissement apparaît et dépend fortement de la température de flamme : il passe de 190K dans le front de flamme à 260K dans les gaz brûlés.

## 2 - Détermination du profil de température dans les conditions de prélèvement.

Comme il est généralement admis que les conditions d'échantillonnage sont les mieux reproduites pour une distance correspondant à environ deux fois le diamètre du trou de la sonde, le profil de température "perturbé" (qui est celui dont on doit finalement tenir compte dans les calculs) a été obtenu en fixant la position du thermocouple à 250 $\mu$ m de l'orifice de la sonde. A titre d'exemple, le profil obtenu dans le cas d'une flamme méthanol-air stoechiométrique, est représenté sur la figure IV-7, avec le profil "non perturbé" mesuré en absence de sonde : dans la zone où la température augmente, les profils diffèrent de  $\approx$ 500K et la différence est plus faible (environ 300K) à plus haute température dans les gaz brûlés à partir de  $d = 3$  mm.

## IV - DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'EXPANSION LATÉRALE DE LA FLAMME.

La technique couramment utilisée consiste à injecter de fines particules solides (zirconiun) dans la flamme, d'en photographier la trajectoire et d'en déduire une relation entre le coefficient d'expansion latérale de la flamme  $A$  et la distance  $d$  par rapport au brûleur.

Une autre méthode préconisée par Peeters et Mahnen (1973) peut être utilisée en absence de flamme. Cette technique est basée sur l'échange de chaleur entre les gaz frais (à la température  $T_0$ ) s'écoulant de façon

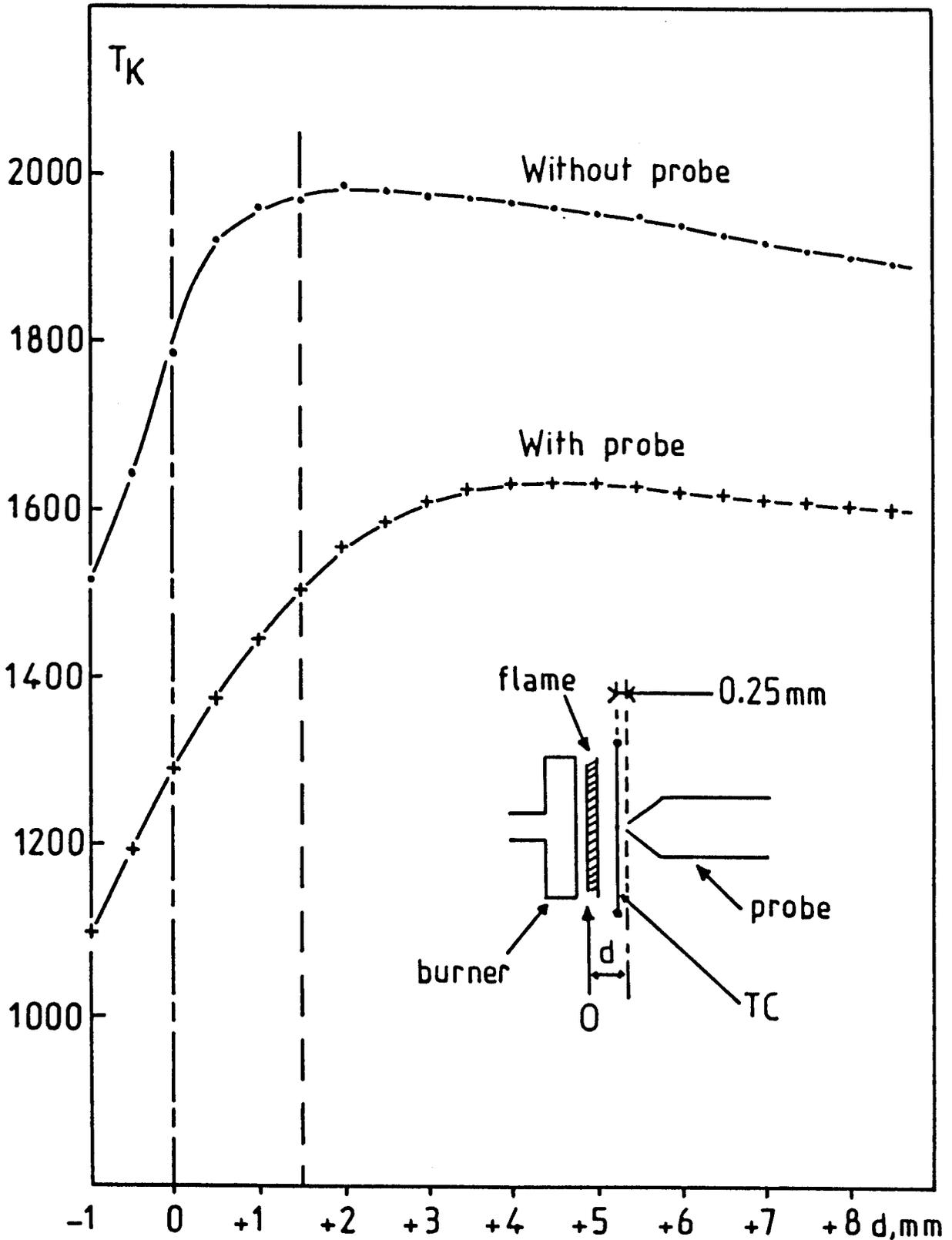


Figure IV-7 : Profils de température "non perturbé" (sans sonde) et "perturbé" (avec sonde) obtenus dans une flamme méthanol-air ( $\phi = 1,08$ ).

continue et un thermocouple (à la température  $T_c$ ) placé perpendiculairement à l'écoulement.

En chauffant électriquement le thermocouple, on peut écrire le bilan énergétique global par la relation :

$$A(T_c^4 - T_o^4) + B(T_c - T_o) = W$$

où  $W$  représente l'énergie dissipée.

Si la température du thermocouple est constante et faible, les pertes de chaleur par radiation peuvent être négligées et  $A(T_c^4 - T_o^4) = 0$

Dans ces conditions :  $W = B(T_c - T_o) = \pi \alpha d(T_c - T_o)$

Etant donnée la relation entre les nombres de Nusselt  $Nu$  et de Reynolds  $Re$

$$Nu = 0,8 Re^{1/4} \quad \text{avec} \quad Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} \quad \text{et} \quad Re = \frac{2\pi r v}{\eta}$$

l'expression précédente de  $W$  devient

$$W^4 = \frac{2\pi r v}{\eta} (0,8 \pi \lambda)^4 (T_c - T_o)^4$$

Or comme  $\rho_o v_o = \rho v A$  (conservation du flux massique)

$$W^4 = [0,8 \pi \lambda (T_c - T_o)]^4 \frac{2\pi \rho_o v_o}{\eta} \frac{1}{A}$$

La seule variable étant le coefficient  $A(d)$ ,  $W^{-4} = A(d) \times C^{t=}$

La pente de la droite  $W^{-4}$  en fonction de la distance  $d$  par rapport au brûleur permet d'estimer l'expression de  $A(d)$ .

Nous n'avons pas pu mesurer le facteur d'expansion latérale de cette façon. Papp et col. (1975), Vandooren (1976) et Safieh et col. (1982) obtiennent par cette méthode une faible dépendance de  $A$  avec  $d$  comprise entre  $1 + 0,013d$  et  $1 + 0,020d$  ( $d$  étant exprimée en mm).

Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser, pour l'ensemble des flammes étudiées, une valeur moyenne

$$A = 1 + 0,017 d \quad (d \text{ en mm})$$

## V - CONCLUSION.

Une sonde de prélèvement refroidit la flamme échantillonnée. Il est donc nécessaire de tenir compte de sa présence pour établir les profils de température des différentes flammes étudiées. Dans ces conditions les profils de température ont été déterminés en présence de la sonde et en fixant la position du thermocouple à 250 $\mu$ m de son orifice. La précision sur la mesure de la température est de l'ordre de 30K pour une température mesurée de 1600K.

Etant donné que le profil de température expérimental est un paramètre important à la fois pour le calcul des vitesses globales d'évolution des espèces et pour la modélisation de la flamme, il apparaît que sa détermination doit être correctement établie. L'ensemble des contraintes imposées, en particulier par la présence de la sonde, montre la complexité des problèmes à résoudre pour obtenir des résultats représentatifs du milieu réactionnel et par conséquent la nécessité de développer des méthodes optiques (Seery et Zabielski, 1989) de diagnostic in-situ comme l'absorption (Revet et col., 1978 ; Puechberty, 1980), la fluorescence de résonance (Stepowski et col., 1981 ; Bittner et col., 1988) ou la spectroscopie Raman (Sochet et col., 1979 ; Barj et col., 1981, Sawerysyn et col., 1981) pour l'analyse de la structure des flammes. Toutefois la précision des résultats sur les mesures de température par les méthodes de diagnostic in-situ est du même ordre de grandeur ( $\approx$  50K) que celle obtenue par thermocouple.

## **CHAPITRE V**

**ANALYSE DE LA STRUCTURE DE FLAMME  
TRAITEMENT DES DONNEES ET MODELISATION**

## ANALYSE DE LA STRUCTURE DE FLAMME TRAITEMENT DES DONNEES ET MODELISATION

Dans ce chapitre nous décrivons les différentes méthodes de calcul que nous avons développées autour du formalisme de CHEMKIN (SANDIA) pour résoudre les différentes équations de conservation relatives à la théorie des flammes unidimensionnelles. Nous envisagerons d'abord la structure des bases de données thermodynamiques et de transport utilisées, puis le code de calcul des vitesses globales d'évolution des espèces : CALFLA, et le programme de modélisation de flamme (de la Sandia) : PREMIX. Dans un dernier paragraphe nous décrivons la méthode mise au point pour justifier un mécanisme chimique postulé à priori qui puisse rendre compte des résultats expérimentaux obtenus.

### I - LA THEORIE DES FLAMMES UNIDIMENSIONNELLES.

Pour appliquer la théorie simplifiée, préconisée par Hirschfelder et col. (1953a et b ; 1954), aux processus physico-chimiques des flammes stabilisées sur brûleur, certaines conditions doivent être vérifiées :

(1) La flamme est unidimensionnelle, c'est-à-dire que tous ses paramètres macroscopiques ne varient que suivant une direction parallèle à l'écoulement gazeux. La seule coordonnée qui intervienne est la distance  $z$  considérée comme positive à partir du sommet du brûleur (Figure V-1).

(2) La pression reste constante.

(3) L'écoulement des gaz est laminaire et permanent pour que les grandeurs mesurées soient indépendantes du temps, c'est-à-dire en régime stationnaire. Cette condition est vérifiée lorsque le nombre de Reynolds

$$R_e = \frac{2rv\rho}{\eta} \text{ reste inférieur à } 2000.$$

Dans les conditions expérimentales initiales d'une flamme stoechiométrique méthanol-air (rayon du brûleur :  $r = 6,5 \text{ cm}$  ; vitesse de l'écoulement :  $v = v_0 = 26,4 \text{ cm.s}^{-1}$  ; masse volumique :  $\rho = \rho_0 = 1,194.10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$  et viscosité dynamique :  $\eta = 176,6.10^{-6} \text{ g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  $Re$  vaut 232.

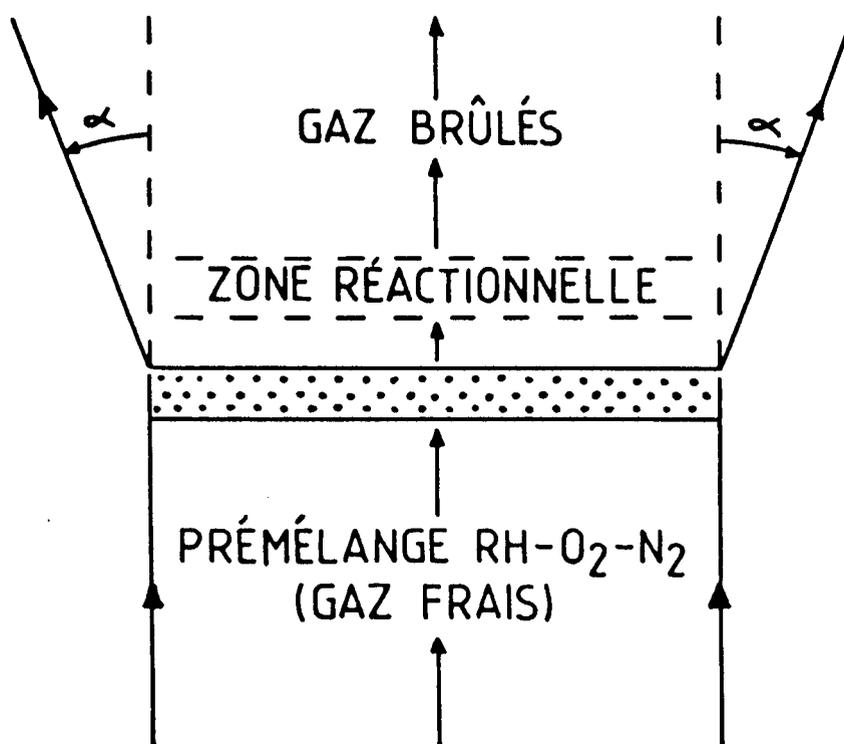


Figure V-1

- (4) Les effets dus à la viscosité sont négligeables.
- (5) Il n'a pas de perte de chaleur par radiation.
- (6) La diffusion thermique inverse, due aux gradients de concentration, est négligée.

#### 1 - Equations de transport :

Dans ces conditions les équations de bilan, qui décrivent la propagation d'une flamme de prémélange unidimensionnelle laminaire et plate, sont écrites sous forme conservative pour la masse totale (5.1), la fraction massique de chaque espèce chimique (5.2) et l'enthalpie (5.3) ; l'équation de conservation du moment n'intervenant pas à pression constante. Leur écriture fait apparaître les différents termes

liés à la convection, la diffusion, la conduction thermique et aux réactions chimiques.

(5.1)	$\frac{d(\rho v A)}{dz} = 0$	= 0
(5.2)	$\rho v A \frac{dY_k}{dz} + \frac{d}{dz} (\rho A V_k Y_k) - A M_k R_k = 0$ <p style="text-align: right; margin-right: 20px;">(k = 1, ..., K)</p>	= 0
(5.3)	$\rho v A \frac{dT}{dz} + \frac{A}{C_p} \sum_k C_{p_k} \rho V_k Y_k \frac{dT}{dz} + \frac{1}{C_p} \frac{d}{dz} \lambda A \frac{dT}{dz} - \frac{A}{C_p} \sum_k h_k M_k R_k = 0$	= 0

Convection

Diffusion

Conduction thermique

Réactions chimiques

Ces trois équations sont complétées par l'équation d'état qui s'écrit :

$$(5.4) \quad \rho = \frac{PM}{RT}$$

Dans ces équations :

- z est la coordonnée spatiale
- $\rho = \rho(z)$  est la masse volumique de l'écoulement gazeux
- $v = v(z)$  est la vitesse de l'écoulement gazeux
- $A = A(z)$  est le coefficient d'expansion latérale de la flamme
- $\rho v A$  est le flux massique (indépendant de z)
- $Y_k$  est la fraction massique de l'espèce k
- $V_k$  est la vitesse de diffusion de l'espèce k
- $M_k$  est la masse molaire de l'espèce k
- $R_k$  est la vitesse globale d'évolution de l'espèce k par réactions chimiques
- T et P la température et la pression
- $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante du mélange
- $C_{p_k}$  est la capacité calorifique à pression constante de l'espèce k
- $\lambda$  est la conductivité thermique du mélange
- $h_k$  est l'enthalpie spécifique de l'espèce k
- M est la masse molaire moyenne du mélange

## 2 - Traitement des équations de bilan.

Les traitements analytique et numérique d'une flamme se font en résolvant le système indépendant du temps, donné par les équations de conservation précédentes.

L'équation de conservation de l'énergie (5.3) peut se compliquer, à cause de la non-adiabaticité de la flamme, par l'introduction d'un terme source supplémentaire correspondant aux pertes de chaleur dont le comportement est souvent mal connu. Sa résolution, qui conduit à la détermination de la température, est alors plus délicate. Or la chimie de la flamme dépend principalement de la température. Il est donc nécessaire de connaître le profil de température avec précision pour aboutir à une bonne connaissance de la cinétique de la flamme. La détermination expérimentale du profil de température peut alors permettre de tenir compte des pertes thermiques et réduire le système d'équations en évitant la résolution de l'équation de conservation de l'énergie.

### a - Traitement analytique des résultats expérimentaux.

L'analyse expérimentale de la structure d'une flamme conduit à la détermination du profil de température et des profils des fractions molaires des différentes espèces détectées dans la flamme. Le traitement de ces résultats expérimentaux permet d'accéder aux vitesses globales d'évolution  $R_k$  des espèces détectées qui sont dues à toutes les réactions chimiques qui interviennent dans la flamme pour la formation et la destruction de ces espèces.

L'équation (5.2) nous donne, en remplaçant la fraction massique  $Y_k$  par son expression en fonction de  $X_k$  :  $Y_k = (M_k/M)X_k$  l'expression de  $R_k$  suivante

$$R_k = \frac{\rho v}{M_k} \frac{d}{dz} \left[ \frac{M_k}{M} \left( 1 + \frac{V_k}{v} \right) X_k \right]$$

dans laquelle  $M$  est la masse molaire moyenne du mélange et l'expression  $\frac{M_k}{M} \left[ 1 + \frac{V_k}{v} \right] X_k$  représente la fraction de flux massique  $G_k$  due à l'espèce  $k$

$$(5.5) \quad R_k = \frac{\rho v}{M_k} \frac{dG_k}{dz}$$

Comme la vitesse de diffusion  $V_k$  de l'espèce  $k$  dépend de  $dX_k/dz$ , la détermination de  $R_k$  nécessite l'évaluation des dérivées première et seconde des profils de fraction molaire expérimentaux  $X_k(z)$ . Malheureusement l'obtention des valeurs expérimentales point par point implique des difficultés pour calculer directement ces dérivées à cause de la dispersion des points, entraînant des variations locales des dérivées et par suite des imprécisions. Il est donc souvent nécessaire de lisser les profils expérimentaux manuellement avant d'en déterminer graphiquement les dérivées (Vandoooren et Van Tiggelen, 1981) ou de les digitaliser au moyen d'une table traçante (Papp et col., 1975, Biordi, 1977) ou encore en utilisant des techniques de lissage mathématique (Savitzky et Golay, 1964 ; Madden, 1978). Les dérivées première et seconde sont ensuite déterminées graphiquement ou par méthodes numériques (Savitzky et Golay, 1964).

D'autre part les équations de conservation montrent que des liens étroits existent entre les différents paramètres de la flamme ce qui explique la complexité des calculs à effectuer pour aboutir aux valeurs de  $R_k$ . La précision des calculs et des résultats expérimentaux peut cependant être vérifiée par des tests sur les dérivées, le transport de masse par diffusion, les flux massiques et surtout sur la conservation de la matière (Papp et col., 1975 ; Ebérius et col., 1973 ; Westenberg et Fristrom, 1960).

Ainsi déterminées les vitesses globales d'évolution des espèces  $R_k$  peuvent alors être comparées avec celles obtenues en supposant un mécanisme chimique et en utilisant les résultats expérimentaux,  $X_k(z)$  et  $T(z)$  (Biordi et col. 1974, 1976 ; Akrich et col., 1978 ; Bernetz-Cambot et col., 1981 ; Vandoooren et Van Tiggelen, 1981 ; Taniguchi et col., 1987). Dans ce cas  $R_k$  est comparée à l'expression  $\sum_i W_k^f - \sum_i W_k^d$  dans laquelle les termes  $\sum_i W_k^f$  et  $\sum_i W_k^d$  représentent respectivement la somme des vitesses de formation et de disparition de l'espèce  $k$  impliquée dans  $i$  réactions chimiques.

Cependant malgré les puissantes méthodes d'analyse chimique actuelles il est toujours difficile d'accéder aux fractions molaires de toutes les espèces présentes dans la flamme ou de faire la distinction entre plusieurs espèces (par exemple  $CH_3O$  et  $CH_2OH$  en spectrométrie de masse). Il faut alors estimer les concentrations des espèces non mesurées ou étudier la flamme dans des conditions expérimentales favorables (stoechiométrie, pression, dilution,...) pour pouvoir négliger certaines étapes réactionnelles

et en déduire alors les constantes de vitesse des réactions élémentaires les plus importantes (Biordi et col., 1974 ; Papp et col., 1975 ; Vandooren et Van Tiggelen, 1981 ; Vandooren et col., 1986 ; Bian et col., 1986) dans des domaines de température relativement élevées (1000K - 2000K).

**b - Traitement numérique de la flamme.**

La seconde approche consiste à calculer les profils de fraction molaire de toutes les espèces impliquées dans un mécanisme chimique, plus ou moins complexe, postulé a priori et susceptible de décrire la chimie de la flamme étudiée. La comparaison des profils simulés avec ceux obtenus expérimentalement permet alors de valider le mécanisme postulé. Les analyses de sensibilité (Miller et col., 1982 ; Miller et Frenklach, 1983 ; Yetter et col., 1984, 1985 ; Olsson et col., 1986 ; Olsson et Andersson, 1987) sont alors utilisées pour déterminer l'importance relative de chacune des réactions élémentaires du mécanisme.

La modélisation nécessite la résolution du système d'équations de transport (5.1, 5.2, 5.3, 5.4) dans lequel le terme de réaction chimique,  $R_k$ , lié au mécanisme choisi, se met sous une forme plus détaillée :

$$(5.6) \quad R_k = \frac{P}{RT} \sum_i \left( \nu''_{ki} - \nu'_{ki} \right) \left[ k_{f,i} \prod_k (X_k)^{\nu'_{ki}} - k_{d,i} \prod_k (X_k)^{\nu''_{ki}} \right]$$

dans laquelle

- les entiers  $\nu'_{ki}$  et  $\nu''_{ki}$  sont les coefficients stoechiométriques des  $i$  réactions élémentaires réversibles impliquant les espèces  $k$

-  $k_{f,i}$  et  $k_{d,i}$  sont les constantes de vitesse directe et inverse de la réaction  $i$

-  $X_k$  représente la fraction molaire de l'espèce  $k$

Hormis les problèmes liés au choix du mécanisme réactionnel qui doit être aussi complet que possible et pour lequel les constantes de vitesse doivent être connues ou estimées, la modélisation requiert la connaissance des coefficients de transport ( $\lambda, \eta$ ) et des propriétés thermodynamiques ( $C_p, h_k$ ) qui sont généralement estimés ou calculés à partir d'expressions mathématiques complexes.

La combustion des hydrocarbures met en jeu, lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, un très grand nombre d'espèces et de

réactions chimiques pour décrire le mécanisme (jusqu'à 133 espèces et 689 réactions élémentaires dans le cas du butane ; Pitz et col., 1988 ; Corre et col., 1989) : les équations de conservation forment alors des systèmes d'équations différentielles partielles de grande dimension difficiles à résoudre. Une autre difficulté est due à la présence simultanée de phénomènes dont les temps caractéristiques ont des ordres de grandeur très différents de sorte que les équations peuvent être difficiles à faire converger (raideur). Il est également délicat de définir les conditions aux limites qui sont nécessaires pour initialiser la résolution numérique des équations. Pour surmonter ces difficultés, les algorithmes mathématiques, souvent vectorisés (Darabiha et Giovangigli, 1989 ; Norton et col., 1989) afin de réduire les temps de calcul, utilisent le plus souvent des techniques d'approximation implicites aux différences finies (Kee et col., 1985) et des méthodes de résolution instationnaires (Glovinski et col., 1985) et/ou indépendantes du temps (Lund, 1978 ; Peters et Warnatz, 1982 ; Kee et col., 1985). De plus, dans le cas des écoulements laminaires, il est intéressant d'avoir un maillage adapté aux fortes variations de gradients et qui évolue avec l'avancement des calculs.

Les méthodes numériques de calcul des flammes les plus utilisées sont instationnaires, assez stables pour supporter de forts gradients et capables de fonctionner avec un maillage variable dans l'espace.

## II - CODES DE CALCUL DEVELOPPES POUR L'ANALYSE DES FLAMMES.

Afin de pouvoir aborder les problèmes de structure de flammes des deux manières précédemment décrites et ceci d'une façon très générale nous avons développé ou adapté un certain nombre de codes de calcul (CALFLA, PREMIX) basés sur le même formalisme (CHEMKIN).

### 1 - La librairie de programmes CHEMKIN.

Le logiciel CHEMKIN, développé par la SANDIA, est constitué d'un ensemble de programmes écrits en fortran 66 (Kee et col., 1980 1983 et 1986) et de bases de données (Kee et col., 1986 et 1987). Il est destiné à faciliter la formulation de n'importe quel problème de cinétique chimique

en phase gazeuse (calculs, modélisation,...) décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel. Sa structure originale permet à l'utilisateur de développer son propre code de calcul tout en faisant appel aux sous-programmes disponibles.

#### a - Structure de CHEMKIN.

Le logiciel CHEMKIN est constitué de quatre parties importantes : l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la librairie de sous-programmes de calculs en phase gazeuse (Figure V-2).

L'interpréteur lit les informations données par l'utilisateur, sur le mécanisme réactionnel postulé (Tableau V.1) : éléments, espèces, réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius mises sous la forme  $A_1 T^n \exp(-E_1/RT)$  avec A : facteur préexponentiel, n : exposant de la température, E : énergie d'activation, unités :  $\text{cm}^3\text{-mol-s-cal}$ .

L'écriture des réactions est limitée aux réactions élémentaires, réversibles ou irréversibles, photochimiques ou non, et à celles faisant intervenir un troisième corps M dont la définition doit être spécifiée.

L'interpréteur extrait ensuite, d'une base de données, toutes les propriétés thermodynamiques ( $C_{p_k}$ ,  $h_k$ ,  $S_k$ ) des espèces et les stocke dans un fichier lien binaire (INTERP. LIEN). Les coefficients de transport des espèces sont rangés dans un autre fichier lien binaire (TRANS. LIEN) créé à partir du fichier interp.lien, de la base de données de transport ( $\sigma_k$ ,  $\lambda_k$ ,  $D_{k,j}$ ) et de sous-programmes liés à la librairie CHEMKIN.

Les informations contenues dans les fichiers lien et n'importe quel sous-programme de la librairie peuvent alors être appelées et utilisées par le code de calcul propre à l'utilisateur.

#### b - Les données thermodynamiques.

Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) proviennent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF (NBS, 1971) et des compilations de Burcat (1984). Le formalisme utilisé est celui de la NASA (Gordon et Mc Bride, 1971).

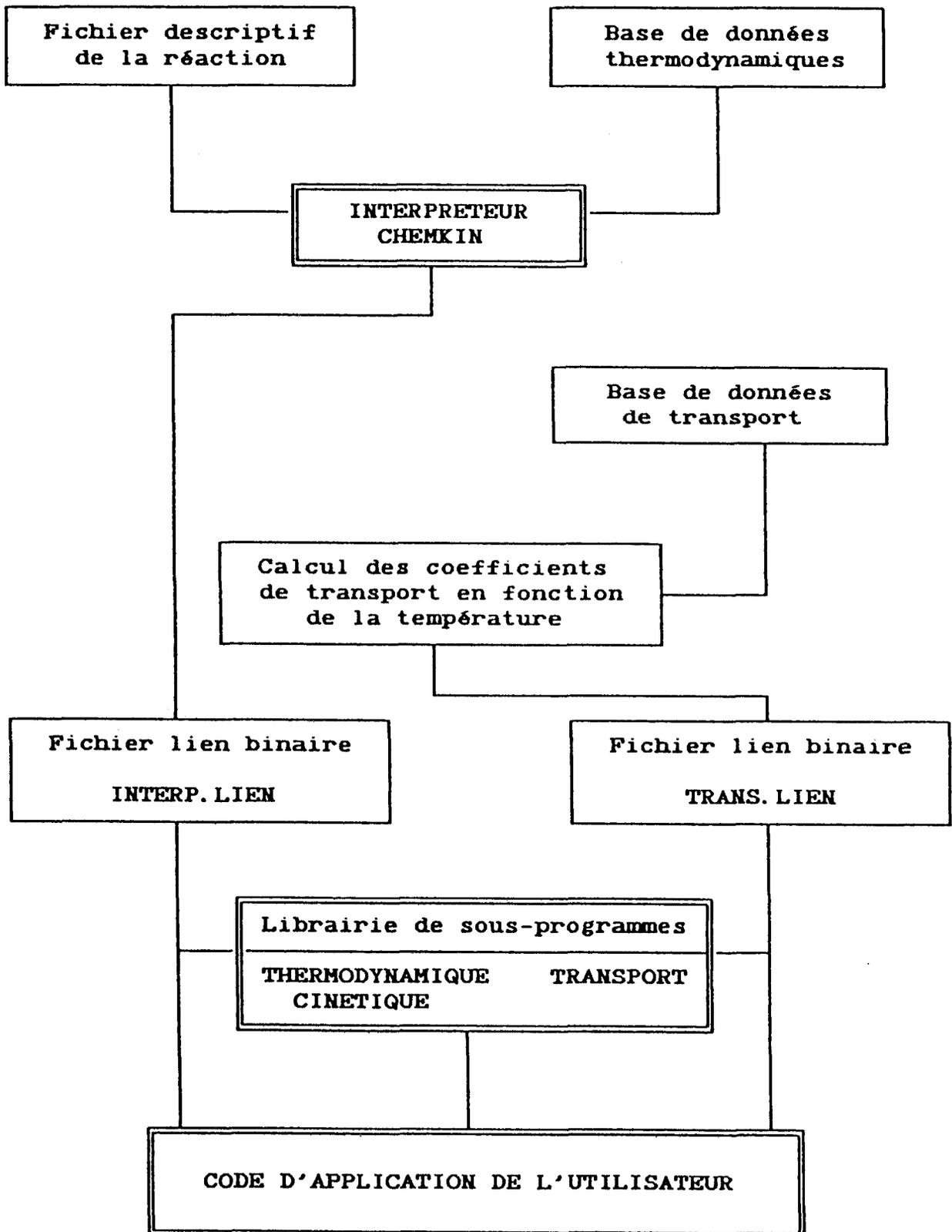


Figure V-2 : STRUCTURE GENERALE DE CHEMKIN

DESCRIPTION D'UN MECANISME CHIMIQUE SOUS CHEMKIN

ELEMENTS

C H O N

END

SPECIES

H2 O2 H O OH HO2 H2O2 H2O N2  
 CH3OH CH2OH CH3O CH2O HCO CO CO2  
 CH3 CH4

END

REACTIONS

CH3OH+M=CH3+OH+M 5.117E42 -7.08 90045.  
 CH3OH+OH=CH2OH+H2O 4.8E13 0.0 4500.  
 CH3OH+O=CH2OH+OH 1.0E13 0.0 4713.  
 CH3OH+H=CH2OH+H2 2.12E7 2.1 4868.  
 CH3OH+H=CH3+H2O 5.2E12 0.0 5340.  
 CH3OH+HO2=CH2OH+H2O2 9.632E10 0.0 12578  
 CH2OH+M=CH2O+H+M 1.144E43 -8.0 43009.  
 CH2OH+O2=CH2O+HO2 1.0E14 0.0 5000.  
 CH3+HO2=CH3O+OH 1.987E13 0.0 0.0  
 CH3+O=CH2O+H 7.83E13 0.0 0.0  
 CH3+HCO=CH4+CO 1.204E14 0.0 0.0  
 CH3O+M=CH2O+H+M 3.913E37 -6.65 33262.  
 CH3O+O2=CH2O+HO2 6.62E10 0.0 2603.  
 CH2O+OH=HCO+H2O 3.43E9 1.18 -447  
 CH2O+O=HCO+OH 1.81E13 0.0 3080.  
 CH2O+HO2=HCO+H2O2 1.99E12 0.0 11664  
 HCO+OH=CO+H2O 3.E13 0.0 0.0  
 HCO+M=H+CO+M 5.12E21 -2.14 20422.  
 HCO+H=CO+H2 1.204E14 0.0 0.0  
 HCO+O=CO+OH 3.E13 0.0 0.0  
 CH2O+O2=HCO+HO2 2.05E13 0.0 38945.2  
 HCO+O2=CO+HO2 5.12E13 0.0 1689.  
 CO2+H=CO+OH 1.5E14 0.0 26427.  
 CO+HO2=CO2+OH 1.5E14 0.0 23645.  
 H+O2=O+OH 1.68E17 -0.9 17386.  
 H2+O=H+OH 1.084E4 2.8 5920.  
 H2+OH=H2O+H 6.38E6 2.0 2960.  
 H2O+M=H+OH+M 3.5E15 0.0 105112.  
 HO2+O=OH+O2 1.75E13 0.0 -397.4  
 HO2+H=OH+OH 1.68E14 0.0 874.  
 HO2+H=H2+O2 6.62E13 0.0 2126.  
 HO2+OH=H2O+O2 1.45E16 -1.0 0.0  
 H2O2+O2=HO2+HO2 5.42E13 0.0 39740.  
 H2O2+M=OH+OH+M 1.28E33 -4.86 53242.  
 END

$$\left[ \begin{array}{l}
 k = A T^n \exp(-E/RT) \\
 E \text{ en cal.mol}^{-1} \\
 A \text{ en mol.cm}^3.s
 \end{array} \right]$$

Tableau V.1

- Pour les K espèces, chaque grandeur thermodynamique est écrite, dans deux domaines de température (5000K-1000K et 1000K-300K), sous forme de polynômes sans dimension dépendant de la température T.

A la frontière commune (T = 1000K) des deux domaines de température, les valeurs respectives des grandeurs thermodynamiques et de leurs dérivées sont égales. Ainsi dans chaque domaine de température :

- Cp° est défini par la relation :

$$Cp^{\circ}_k/R = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4$$

- H° par la relation :  $H^{\circ}/RT = \int_0^T \frac{Cp^{\circ}_k}{R} dT$ , c'est-à-dire

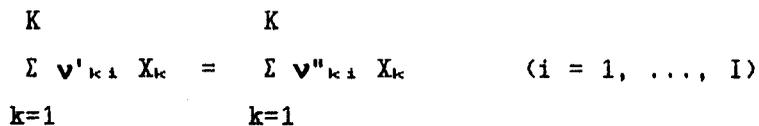
$$H^{\circ}/RT = \sum_{i=1}^5 (a_i T^{i-1} / (i-1)) + a_6$$

- et S° par la relation :  $S^{\circ}/R = \int_0^T \frac{Cp^{\circ}_k}{RT} dT$ , c'est-à-dire

$$S^{\circ}/R = a_7 \log T + \sum_{i=1}^5 (a_i T^{i-1} / (i-1)) + a_8$$

Il y a donc 14 coefficients qui permettent de définir complètement toutes les propriétés thermodynamiques d'une même espèce k.

Dans le mécanisme chimique que nous utilisons, les I réactions élémentaires impliquant les K espèces chimiques sont écrites sous la forme suivante



et les coefficients d'Arrhénius (A<sub>i</sub>, n<sub>i</sub>, E<sub>i</sub>) correspondent aux constantes de vitesse k<sub>r,i</sub> des I réactions lues dans le sens direct

$$k_{r,i} = A_i T^{n_i} \exp(-E_i/RT)$$

Pour obtenir les I constantes de vitesse inverses  $k_{-i}$ , il est nécessaire de calculer les constantes d'équilibre  $K_{c_i}$  à partir des données thermodynamiques des K espèces mises en jeu dans les I réactions.

$$k_{-i} = \frac{k_{r_i}}{K_{c_i}} \quad \text{où } K_{c_i} = K_{p_i} \left[ \frac{P_{atm}}{RT} \right]^{\sum_{k=1}^K \nu_{k_i}}$$

avec  $P_{atm}$  = pression atmosphérique et  $\nu_{k_i} = \nu''_{k_i} - \nu'_{k_i}$

$$K_{p_i} \text{ est défini par l'expression : } K_{p_i} = \exp \left[ \frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} \right]$$

$$\text{avec } \frac{\Delta S_i^\circ}{R} = \sum_{k=1}^K \nu_{k_i} \frac{S_{k^\circ}}{R}$$

$$\text{et } \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} = \sum_{k=1}^K \nu_{k_i} \frac{H_{k^\circ}}{RT}$$

### c - Les données de transport.

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce k, la base de données de transport contient les six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport : géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), potentiel de Lennard-Jones ( $\epsilon_k/k_B$ ), diamètre moyen de collision ( $\sigma_k$ ), moment dipolaire ( $\mu_k$ ), polarisabilité ( $\alpha_k$ ) et nombre de collision ( $Z_{rotk}$ ).

Le développement des différentes approximations et théories utilisées par la SANDIA pour calculer les viscosités, les conductivités thermiques, les coefficients de diffusion et le rapport de diffusion thermique est donné dans l'annexe III.

d) - La vitesse de diffusion  $V_k$ .

La vitesse de diffusion  $V_k$  est définie par les trois composantes  $\omega_k$ ,  $W_k$  et  $V_c$  telles que :

$$V_k = \omega_k + W_k + V_c \quad (5.7)$$

$\omega_k$  est la vitesse de diffusion par gradient de concentration donnée par l'approximation de Curtiss et Hirschfelder (1949)

$$\omega_k = - \frac{D_k}{X_k} \frac{dX_k}{dz}$$

La vitesse de diffusion thermique  $W_k$  est calculée uniquement pour les espèces légères telles que H et H<sub>2</sub>.

$$W_k = \frac{D_k}{X_k} \frac{kT_k}{T} \frac{dT}{dz}$$

Le terme de vitesse de correction  $V_c$ , indépendant de l'espèce mais fonction de  $z$ , est introduit pour vérifier la relation

$$\sum_{k=1}^K Y_k = 1 \quad \text{ou} \quad \sum_{k=1}^K Y_k V_k = 0$$

Cette correction est celle recommandée par Coffee et Heirmel (1981, 1983). En effet les méthodes de calcul des différentes vitesses de diffusion  $\omega_k$  et  $W_k$  correspondent à des approximations qui ne vérifient pas nécessairement la conservation du flux global de diffusion donnée par la relation précédente.

Le terme de correction de vitesse de diffusion  $V_c$  est donc calculé en utilisant la relation

$$V_c = - \sum_{k=1}^K Y_k (\omega_k + W_k)$$

2 - Le programme de calcul des vitesses globales d'évolution des espèces : CALFLA.

Les vitesses globales d'évolution  $R_k$ , qui sont dues à toutes les réactions chimiques de formation et de disparition des espèces  $k$ ,

sont proportionnelles à la dérivée de la fraction de flux massique  $G_k = (M_k/M)(1 + V_k/V)X_k$  et données par la relation

$$R_k = \frac{\rho v}{M_k} \frac{dG_k}{dz} \quad (5.5)$$

Si on introduit l'expression (5.7) de la vitesse de diffusion  $V_k$ ,  $G_k$  se met sous la forme

$$G_k = \frac{M_k}{M} \left[ X_k - \frac{D_k}{v} \left( \frac{dX_k}{dz} - \frac{kT_k}{T} \frac{dT}{dz} + \frac{V_c}{v} \right) \right] \quad (5.8)$$

Dans ces conditions  $R_k$  s'écrit

$$R_k = \frac{\rho v}{M} \frac{d}{dz} \left[ X_k - \frac{D_k}{v} \left( \frac{dX_k}{dz} - \frac{kT_k}{T} \frac{dT}{dz} + \frac{V_c}{v} \right) \right] \quad (5.9)$$

et peut être calculée à partir des données expérimentales  $X_k(z)$  et  $T(z)$  pour chaque espèce  $k$  détectée, en fonction de la position ( $z$ ) dans la flamme. Le logiciel CALFLA, mis au point au laboratoire, permet de calculer les vitesses globales d'évolution expérimentales  $R_k$  des espèces détectées dans la flamme.

#### a) - Structure de CALFLA.

La figure V-3 représente la structure générale de CALFLA. Le programme est écrit en utilisant le langage fortran et le formalisme développé dans CHEMKIN. Il a été mis au point sur le système d'exploitation Multics de l'ordinateur BULL-DPS8 du Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information (CITI) de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Il utilise la librairie de sous programmes et les bases de données thermodynamiques et de transport de CHEMKIN.

Après un lissage manuel des données expérimentales, une digitalisation sur 42 points équidistants de 0,25mm est effectuée. Les dérivées des fractions molaires expérimentales  $dX_k/dz$  sont calculées en utilisant une méthode de convolution. Cette technique consiste, pour chaque espèce  $k$  et pour chaque position  $j$ , à calculer une expression polynomiale du type

$$(dX_k/dz)_j = \frac{\sum_{i=-m}^{i=+m} C_i (X_k)_{j+i}}{N}$$

les  $(2m+1)$  fractions molaires  $(X_k)_j$  devant être régulièrement espacées sur l'ensemble de la zone réactionnelle (dans notre cas,  $m = 2$ ). Les  $2m+1$  coefficients  $C_i$  de la fonction de convolution et le coefficient de normalisation  $N$  sont calculés en utilisant une méthode des moindres carrés préconisée par Savitzky et Golay (1964) et révisée par Steinier et col. (1972) puis par Madden (1978).

Le calcul de la masse molaire moyenne  $M = \sum_k X_k M_k$  permet de déterminer les fractions massiques  $Y_k = (M_k/M)X_k$  des  $k$  espèces mesurées.

L'étape suivante consiste à évaluer la masse volumique  $\rho(z)$  puis à déterminer les coefficients de diffusion moléculaires  $(D_{k,j}, D_k)$  et thermiques  $(k^T_k)$  puis les différentes vitesses de diffusion  $\omega_k, W_k$  et  $V_c$  à partir de la base de données de transport. La méthode de Savitzky et Golay appliquée au calcul de la dérivée du flux massique  $G_k$  conduit alors à la vitesse globale d'évolution  $R_k$  de chaque espèce détectée.

#### b) - Tests de calcul et bilans expérimentaux.

Il apparaît clairement que les vitesses globales  $R_k$  sont obtenues après un nombre relativement important de manipulations de données, d'estimations et de calculs différents. Comme les mesures expérimentales de températures et des fractions molaires ne sont faites que sur un nombre restreint de positions dans la flamme et que leur précision est expérimentalement limitée, un certain nombre de tests (Westenberg et Fristrom, 1960 ; Fristrom et Westenberg, 1965 ; Papp et col, 1975) doivent être faits sur les données expérimentales, sur les différentes méthodes de calcul employées et sur les approximations effectuées afin de valider à la fois le code de calcul utilisé et les vitesses globales obtenues, et par conséquent la chimie de la flamme étudiée.

Ces différents tests sont effectués au fur et à mesure du déroulement des calculs.

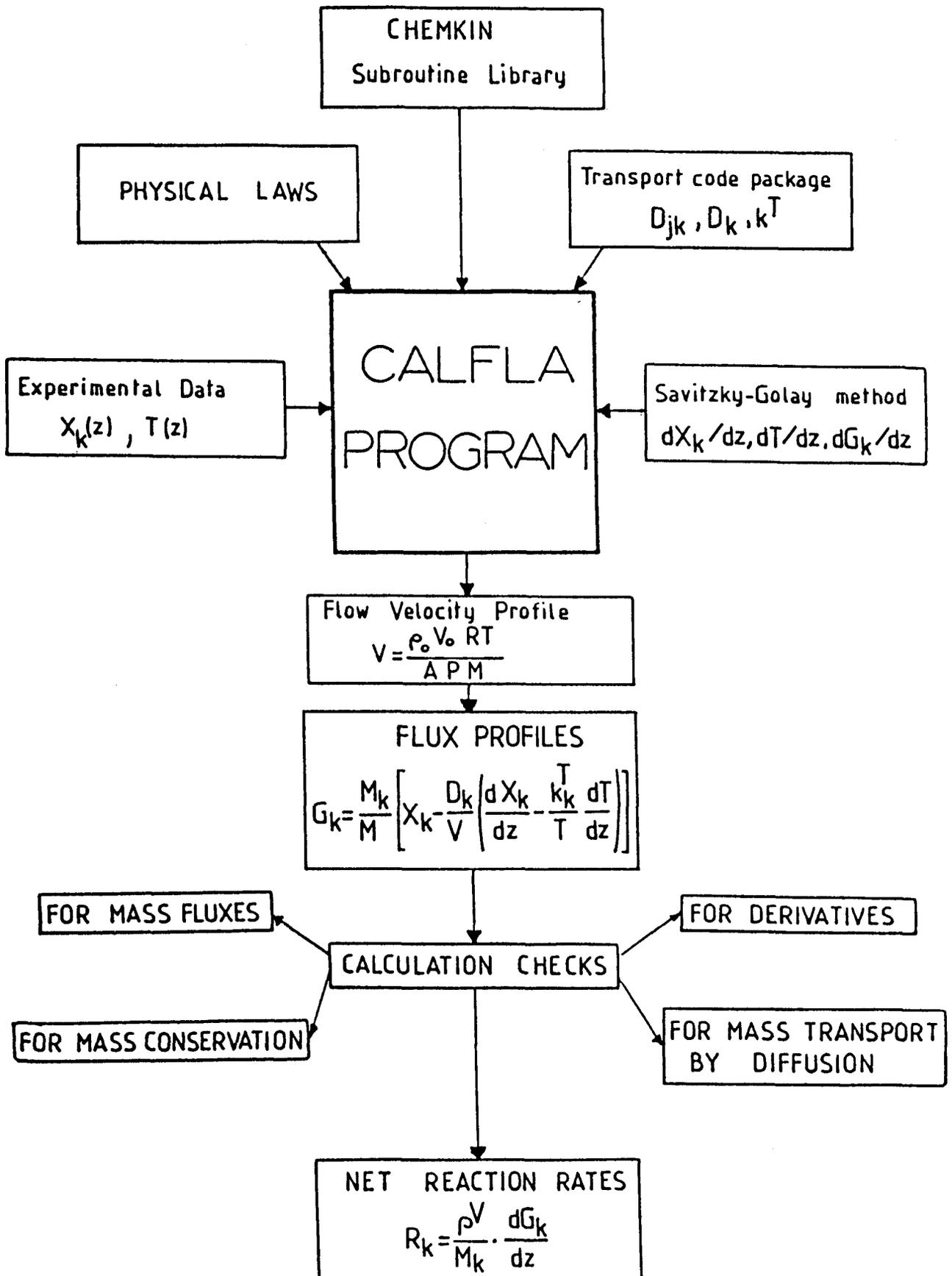


Figure V-3 : STRUCTURE GENERALE DE CALFLA

- (1) A partir de la relation entre les différentes fractions molaires,  $\sum_k X_k = 1$ , nous obtenons une première évaluation de la méthode de calcul des dérivées qui est donnée par la relation

$$\sum_k \frac{dX_k}{dz} = 0 \quad (5.10)$$

- (2) De plus, comme il n'y a pas de transport de masse par diffusion

$$\frac{P}{RT} \sum_k X_k M_k V_k = 0 \quad (5.11)$$

Ce second test est important puisqu'il fait intervenir à la fois les fractions molaires expérimentales et leurs dérivées ainsi que les vitesses de diffusion des espèces.

- (3) Par définition du flux massique (sans dimension), la somme des fractions de flux massiques  $G_k$  doit être égale à 1

$$\sum_k G_k = 1 \quad (5.12)$$

- (4) La conservation des espèces atomiques conduit à un dernier test que l'on peut exprimer en termes de flux et/ou de vitesses globales en réécrivant l'équation de conservation (5.5) : en la multipliant par  $N_{kj}$  (nombre d'atomes de l'élément  $j$  contenus dans l'espèce chimique  $k$ ) et en sommant sur  $k$  nous obtenons la relation

$$\sum_k N_{kj} R_k = \rho v \frac{d}{dz} \left[ \sum_k N_{kj} G_k / M_k \right]$$

Comme les atomes ne sont ni créés ni détruits par les processus chimiques,

$$\sum_k N_{kj} R_k = 0 \quad (5.13)$$

et en termes de flux massiques

$$\frac{d}{dz} \left[ \sum_k N_{kj} G_k / M_k \right] = 0 \quad (5.14)$$

Le test de conservation des atomes basé sur l'équation des flux (5.14) est le plus souvent utilisé car l'équation de vitesses globales (5.13) dépend de la dérivée seconde des profils de fractions molaires et une plus grande dispersion des résultats peut être obtenue selon la méthode de différentiation utilisée.

En intégrant l'équation de conservation (5.14) par rapport aux conditions du mélange initial (que nous noterons avec l'indice 0), nous obtenons pour chaque élément chimique j présent et pour chaque position z dans la flamme :

$$\% \text{ Déviation} = \frac{\left[ \sum_k M_{k,j} G_k / M_k \right] - \left[ \sum_k M_{k,j} G_k / M_k \right]_0}{\left[ \sum_k M_{k,j} G_k / M_k \right]_0} \times 100 \quad (5.15)$$

D'autre part, hormis ces différents tests et bilans de calcul, le programme CALFLA a été comparé avec le programme FLAME développé par Papp et col. (1975). La comparaison des profils de vitesses globales des espèces, déterminés avec chacun des codes de calcul, montre qu'un bon accord a été obtenu dans le cas de la flamme CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Ar (Figure V-4). Le décalage observé entre les profils est dû principalement aux propriétés thermodynamiques et de transport déterminées en utilisant des techniques d'approximation différentes ou provenant de bases de données différentes qui ont cependant été réactualisées par la Sandia dans le cas de CALFLA.

### 3 - Le programme de modélisation de flamme : PREMIX

Le système d'équations à résoudre (équations 5.1 à 5.4) est un système d'équations différentielles ordinaires de la forme  $dY_k/dz = f(Y_k, z)$ , pour lesquelles les conditions aux limites ( $z = a$  et  $z = b$ ) sont connues. Le flux massique  $\rho v A$  est une constante connue. La température  $T(a)$  et les fractions massiques initiales  $Y_k(a)$  sont spécifiées à la limite froide ( $z = a$ ) et des gradients de disparition sont imposés à la limite chaude ( $z = b$ ) de la zone réactionnelle.

#### a - Méthode de résolution numérique.

La difficulté que présente ce type de système est liée à la raideur des équations différentielles : la technique numérique la plus utilisée pour les résoudre passe par l'utilisation de techniques implicites.

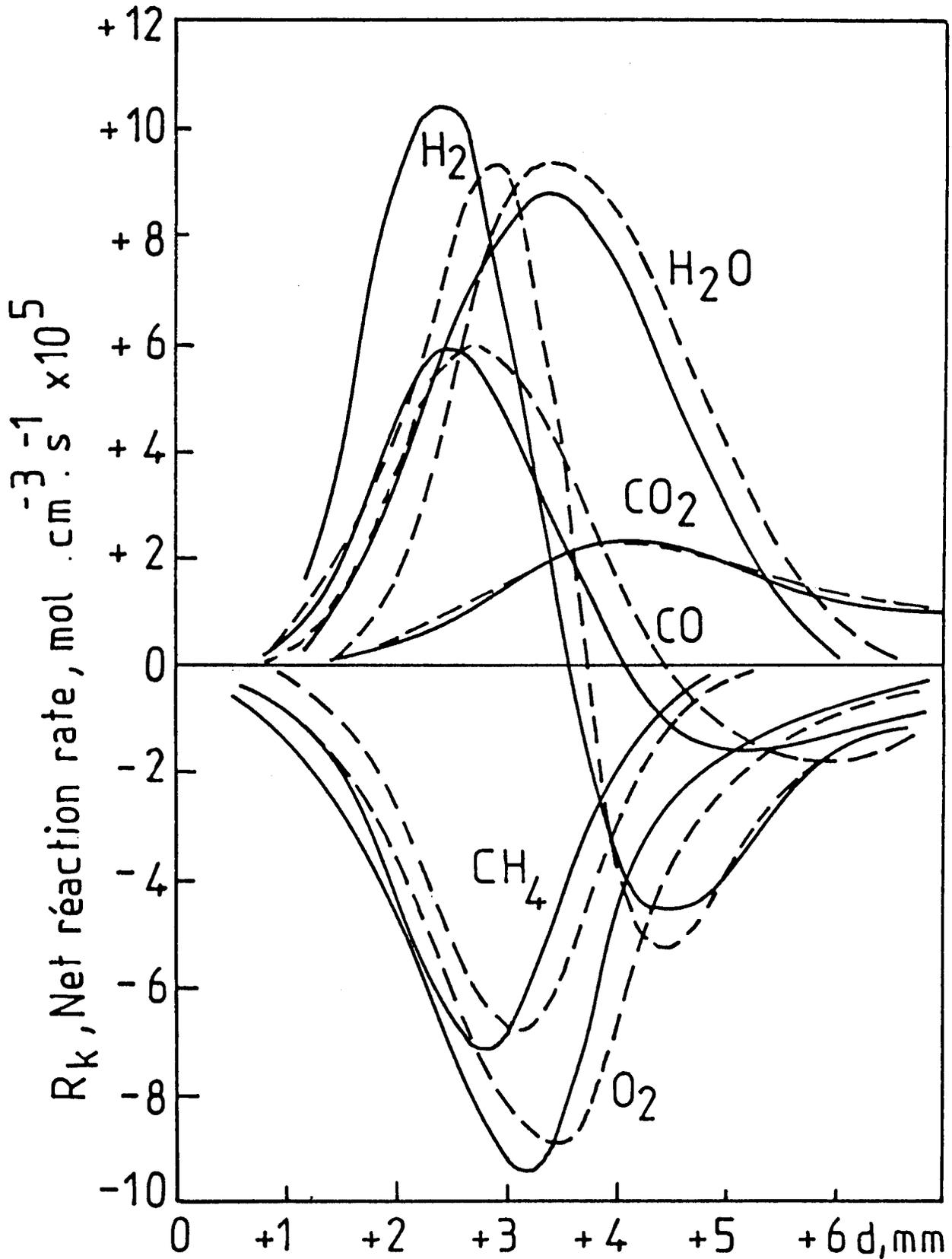


Figure V-4 : Comparaison des profils de vitesses globales obtenus dans le cas d'une flamme  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-Ar}$  en utilisant les codes de calcul CALFLA (traits pleins) et FLAME (pointillés).

La méthode de résolution, utilisée dans PREMIX (Kee et col., 1985), consiste tout d'abord à faire des approximations de différences finies pour réduire ce problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires. Les approximations se font sur un maillage de points fixé arbitrairement. Après avoir obtenu une solution sur ce maillage grossier, de nouveaux points sont ajoutés au maillage initial dans les régions où la solution ou ses gradients changent rapidement. On estime alors la nouvelle solution sur ce maillage plus fin par interpolation du résultat précédent. Cette procédure continue tant que les paramètres de convergence fixés par l'utilisateur ne sont pas atteints.

Le système d'équations algébriques est résolu par une méthode de Newton amortie (Grcar et col., 1986). Cependant lorsque cet algorithme n'aboutit pas, l'évaluation de la solution est faite par une intégration dans le temps (Grcar et col., 1986) ; cette procédure fournit alors un nouveau point de départ à la méthode de Newton, plus proche du domaine de convergence. Comme le maillage s'affine de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de Newton.

*$\alpha$  - Approximations et estimations de départ.*

La première chose à faire pour résoudre le problème est de discrétiser les équations de conservation en faisant des approximations de différences finies sur un maillage de  $j$  points ( $j = 1$  signifiant la limite froide et  $j = J$  la limite chaude). Par exemple dans le cas de l'équation de conservation des espèces, le terme de diffusion est évalué avec l'approximation suivante

$$\frac{d}{dz} (\rho A V_k Y_k)_j \approx \frac{(\rho A V_k Y_k)_{j+\frac{1}{2}} - (\rho A V_k Y_k)_{j-\frac{1}{2}}}{z_{j+\frac{1}{2}} - z_{j-\frac{1}{2}}}$$

l'indice  $j$  se rapportant à un point de maillage.

A la limite froide comme les fractions de flux massique et la température sont imposées, il faut résoudre

$$\left[ \frac{\rho A}{M} V_k Y_k \right]_1 - \left[ \frac{\rho A}{M} V_k Y_k \right]_{1-\frac{1}{2}} = 0$$



et  $T_1 - T_b = 0$ , où  $T_b$  est la température du brûleur.

A la limite chaude tous les gradients sont nuls, ainsi :

$$\frac{Y_{k,j} - Y_{k,j-1}}{z_j - z_{j-1}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{T_j - T_{j-1}}{z_j - z_{j-1}} = 0$$

Tous les termes non différentiables, tels que les vitesses de réactions chimiques et les coefficients n'apparaissant pas dans des dérivées, sont évalués aux points de maillage.

Pour démarrer l'itération, le programme a besoin d'estimations de départ. La forme générale de ces estimations est donnée sur la figure V-5. Il convient d'abord de fixer la position (XCEN) et l'épaisseur du front de flamme (WMIX) de la zone réactionnelle (XEND) de la flamme. Dans le front de flamme le programme suppose une variation linéaire entre les fractions molaires initiales et finales à la fois des réactifs (REAC) et des produits (PROD). Les intermédiaires réactionnels (INTM) sont supposés avoir des profils gaussiens dont les maximums sont au centre du front de flamme.

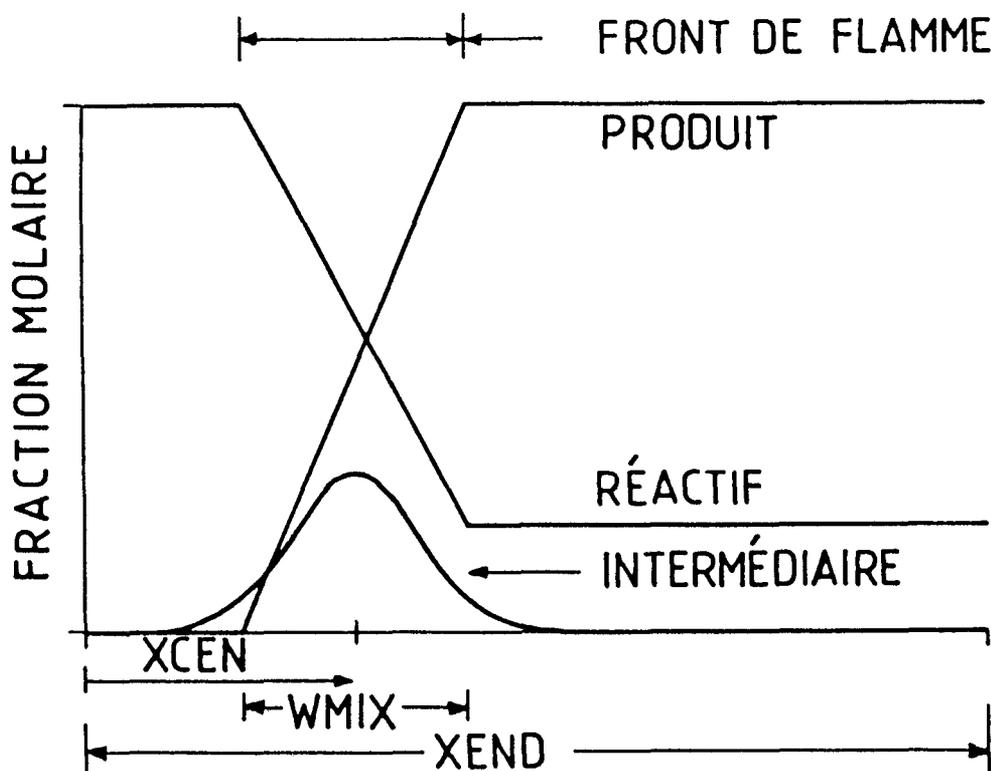


Figure V-5 : Forme générale des estimations initiales.

Dans notre cas nous utilisons les fractions molaires expérimentales des réactifs, des produits et des intermédiaires comme estimations initiales. Le choix des estimations joue un rôle crucial sur le temps de convergence mais n'influence pas la solution finale. Nous utilisons également comme donnée initiale le profil de température expérimental écrit sous forme de couples  $(TEMP\ z, T(z))$ . Cette procédure évite de modéliser les pertes de chaleur et de résoudre l'équation de conservation de l'énergie (5.3). D'autre part les problèmes de raideur les plus importants en cinétique chimique viennent de la dépendance exponentielle des constantes de vitesse avec la température de sorte qu'éliminer la variable température dans le calcul rend la résolution beaucoup plus simple. A titre d'exemple, le tableau V.2 regroupe les données expérimentales et les estimations initiales relatives à la flamme stoechiométrique  $CH_3OH$ -Air.

***β - Méthode de Newton amortie.***

Après discrétisation sur un maillage donné, le système d'équations algébriques non linéaires est résolu par une méthode de Newton amortie. Cette méthode détermine une séquence de solutions approximatives (vecteur  $\varphi$ ) de plus en plus proches de la solution. Lorsqu'on substitue ce vecteur  $\varphi$  dans l'approximation aux différences finies de l'équation de conservation de la matière (5.2), celle-ci n'est pas vérifiée (le résultat n'est pas égal à zéro) comme elle devrait l'être si la véritable solution y était substituée : notons  $F$  ce vecteur résidu. L'objectif est de trouver un vecteur  $\varphi$  tel que  $F(\varphi) = 0$ .

$$\varphi = \begin{pmatrix} T_1, Y_{1,1} \dots Y_{k,1}, (\rho v A)_1 \\ \cdot \\ T_j, Y_{1,j} \dots Y_{k,j}, (\rho v A)_j \\ \cdot \\ T_J, Y_{1,J} \dots Y_{k,J}, (\rho v A)_J \end{pmatrix}$$

avec  $J$  : nombre de points de maillage.

Ce vecteur  $F(\varphi)$  est composé des résidus des équations de conservation des espèces et de l'énergie (si elle doit être résolue) et d'une équation spécifiant que  $d(\rho v A)/dz = 0$ . L'ordre du vecteur  $F$  correspond à celui du vecteur  $\varphi$ ; il commence avec les résidus de la limite froide ( $j = 1$ ), il est

```
/ flame configuration, burner stabilized with specified temperature
/ FLAMME METHANOL-AIR STOECHIO 1.08
/ TEMPERATURE CORRIGEE (AVEC SONDE)
BURN
TGIV
/ in the event of a Newton failure, take 100 timesteps of 1.E-6
TIME 100 1.00E-6
/ begin on a uniform mesh of 6 points
NPTS 6
/ definition of the computational interval
XEND 1.
XCEN .225
WMIX .15
/ pressure and inlet mass flow rate
PRES 0.10526 (atmospheres)
FLRT 3.152E-3 (g/cm**2-sec)
/ adaptive mesh criteria
GRAD 0.2
CURV 0.5
/ unreacted mole fractions
MOLE
REAC CH3OH 1.25E-1
REAC O2 1.75E-1
REAC N2 7.00E-1
/ estimated products
PROD N2 6.4813E-1
PROD H2O 2.075E-1
PROD H2 1.02E-2
PROD OH 3.04E-3
PROD O 1.1E-3
PROD H 3.23E-3
PROD CO 1.53E-2
PROD CO2 1.03E-1
PROD O2 8.5E-3
/ estimated intermediate mole fractions
INTM CO 4.5E-2
INTM OH 3.1E-3
INTM H2 1.55E-2
INTM H 4.0E-3
INTM O 1.48E-3
/ tolerances for the Newton iteration
ATOL 1.E-10
RTOL 1.E-4
/ tolerances for the time step Newton iteration
ATIM 1.E-5
RTIM 1.E-5
/ print control
PRNT 2
/ given temperature profile
TEMP 0.0 990
TEMP .05 1090
TEMP .1 1190
TEMP .15 1290
TEMP .2 1380
TEMP .3 1510
TEMP .4 1590
TEMP .5 1620
TEMP .6 1635
TEMP .65 1640
TEMP .7 1635
TEMP .75 1630
TEMP .8 1620
TEMP 1. 1603
/ DIFFUSION THERMIQUE
TDIF
```

Données expérimentales et estimations initiales nécessaires à la modélisation de la flamme stoechiométrique CH<sub>3</sub>OH-Air ( $\phi = 1,08$ ).

Tableau V.2

suivi de ceux des points de maillage interne et finalement des résidus de la limite chaude ( $j = J$ ).

Pourvu que l'estimation initiale  $\varphi^{(0)}$  de la solution soit suffisamment bonne, la méthode de Newton produit une séquence de solutions  $[\varphi^{(n)}]$  qui converge vers la solution des équations non linéaires  $F(\varphi)$  telle que

$$\varphi^{(n+1)} = \varphi^{(n)} - \left[ \frac{\delta F}{\delta \varphi} \right]_{\varphi^{(n)}}^{-1} F(\varphi^{(n)}),$$

avec  $n$  : numéro de l'itération. L'évaluation des matrices Jacobiennes  $\delta F/\delta \varphi$  est très longue par méthode numérique et la convergence nécessite souvent une très bonne estimation initiale  $\varphi^{(0)}$ . Dans la pratique, on remplace la matrice Jacobienne par une autre, notée  $J^{(n)}$ , créée dans une première étape de l'algorithme. De plus, l'itération entre  $\varphi^{(n)}$  et  $\varphi^{(n+1)}$  peut être simplifiée par un paramètre d'atténuation  $\lambda^{(n)}$ . Dans ce cas l'itération devient :

$$\varphi^{(n+1)} = \varphi^{(n)} - \lambda^{(n)} (J^{(n)})^{-1} F(\varphi^{(n)}) = \varphi^{(n)} - \lambda^{(n)} \Delta \varphi^{(n)}$$

$$\text{où } 0 < \lambda^{(n)} < 1$$

$$J^{(n)} = J^{(n-1)}$$

$$J^{(n)} = \left[ \frac{\delta F}{\delta \varphi} \right]_{\varphi^{(n)}}$$

$\Delta \varphi^{(n)}$  est la solution du système d'équations linéaires

$$J^{(n)} \Delta \varphi^{(n)} = F(\varphi^{(n)}).$$

L'inverse du Jacobien  $(J^{(n)})^{-1}$  n'est pas calculé mais au contraire le système d'équations  $J^{(n)} \Delta \varphi^{(n)} = F(\varphi^{(n)})$  est résolu pour le vecteur de correction non atténué  $\Delta \varphi^{(n)}$ .

L'itération continue jusqu'à ce que la norme du vecteur de correction non atténué  $\Delta \varphi$  soit inférieure à une certaine tolérance

$$|\Delta \varphi| < \max (A, R \cdot |\varphi|)$$

avec  $A$  : tolérance absolue ( $\Delta Y_k$ )

$R$  : tolérance relative ( $\Delta Y_k/Y_k$ )

Les deux paramètres A (ATOL) et R (RTOL) constituent les critères de convergence de l'itération de Newton fixés par l'utilisateur. Pratiquement la tolérance absolue est plus faible que la fraction massique maximale des espèces présentant un intérêt (en général  $A = 10^{-6}$ ). La tolérance relative R est de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ .

Si l'atténuation ne peut pas donner de solution convenable, un nouveau jacobien est calculé. Si la nouvelle itération ne produit toujours pas de résultat satisfaisant, le programme commence à utiliser des pas de temps.

#### *$\gamma$ - Adaptation du maillage.*

La méthode de Newton converge plus facilement sur un maillage grossier où le nombre de variables est moins important. Pour être précise, la solution doit cependant être obtenue sur un maillage fin. Comme la solution est calculée sur un maillage de plus en plus fin, chaque estimation successive est meilleure bien qu'elle soit obtenue à partir d'une solution convergente sur un maillage précédent plus grossier. En général, la solution sur un maillage donné est dans le domaine de convergence de la méthode de Newton sur le maillage suivant plus fin (Smooke et Mattheij, 1985).

L'adaptation du maillage est obtenue de telle façon que le nombre total de points de maillage nécessaires pour représenter la solution finale soit le plus petit possible. Pour résoudre les gradients de la solution, son évolution est bornée entre les points de maillage par la relation

$$\varphi_j^{(n)} - \varphi_{j-1}^{(n)} < \delta \cdot |\max \varphi^{(n)} - \min \varphi^{(n)}| \quad 0 < \delta < 1$$

Pour résoudre la courbure de la solution, l'évolution de sa dérivée est bornée entre les points de maillage par la relation

$$\left[ \frac{d\varphi^{(n)}}{dz} \right]_j - \left[ \frac{d\varphi^{(n)}}{dz} \right]_{j-1} < \gamma \cdot \left[ \max \frac{d\varphi^{(n)}}{dz} - \min \frac{d\varphi^{(n)}}{dz} \right]$$

Ces deux expressions sont évaluées entre chaque point de maillage. Un nouveau point est placé au milieu de chaque intervalle, là où les inégalités ne sont pas vérifiées. Les paramètres  $\delta$  (GRAD) et  $\gamma$  (CURV) sont spécifiés par l'utilisateur (Tableau V.2).

L'estimation initiale  $\varphi^{(0)}$  de la solution est déterminée par interpolation linéaire de la solution grossière sur le nouveau maillage plus fin. Après avoir obtenu une solution convergente sur ce maillage, la procédure d'adaptation est répétée jusqu'à ce que les inégalités précédentes soient satisfaites entre tous les points de maillage.

*$\delta$  - Méthode dépendant du temps.*

La détermination de la solution stationnaire d'une flamme est un processus souvent lent. La méthode de Newton converge très rapidement lorsqu'elle converge. Dans le cas où elle a des difficultés pour converger, l'utilisation d'une méthode dépendant du temps permet de passer d'une solution ne se trouvant pas dans le domaine de convergence de Newton à une solution s'en rapprochant davantage. La méthode numérique globale de résolution utilise donc une combinaison de ces deux méthodes de convergence.

La dimension et le nombre de pas de temps initial sont spécifiés par l'utilisateur (paramètre TIME du tableau V.2).

Les équations à résoudre sont obtenues en ajoutant la dérivée par rapport au temps aux équations de conservation (5.2) et (5.3).

En ce qui concerne la conservation des espèces,

$$\rho v A \frac{dT}{dz} + \rho v A \frac{dY_k}{dz} + \frac{d}{dz} \left[ \rho A V_k Y_k \right] - A M_k R_k = 0 \quad (k = 1, \dots, K)$$

on ajoute à l'équation un terme d'accumulation de l'espèce k dépendant du temps, la fraction massique locale  $Y_k$  augmentant de  $dY_k$  dans l'intervalle de temps  $dt$ .

On dispose alors d'un système instationnaire d'équations différentielles partielles paraboliques. Les dérivées par rapport au temps sont approchées par différences finies

$$\rho A \frac{dT}{dt} \approx \rho_j^{n+1} A_j \frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{h}$$

où n indique le niveau de temps, h la taille du pas de temps et j l'indice du point de maillage. Toutes les autres variables sont approchées par différences finies mais au niveau de temps n+1. Comme toutes les variables

sont connues au temps  $n$ , le problème se ramène à un système d'équations algébriques non linéaires pour le vecteur  $\varphi$  au niveau  $n + 1$ , résolu par une méthode d'Euler rétrograde.

L'objectif est de choisir un pas de temps suffisamment large pour s'approcher de la solution stationnaire, mais pas trop pour éviter des difficultés de convergence.

Après avoir pris le nombre de pas de temps spécifié, l'algorithme tente à nouveau de résoudre le problème stationnaire par la méthode de Newton. Si celle-ci ne converge pas, le système est recalculé par la méthode des pas de temps.... Si la solution ne converge pas, l'utilisateur a deux choix possibles : prendre des pas de temps plus petits ou choisir de nouvelles estimations de départ.

#### **b - Analyse de sensibilité.**

L'analyse de sensibilité est un des moyens d'exploitation des résultats de la modélisation d'une flamme. Elle permet d'interpréter quantitativement la façon dont la solution obtenue dépend des paramètres du modèle. Dans notre cas les paramètres les plus importants sont les constantes de vitesse des réactions chimiques du mécanisme postulé.

#### ***$\alpha$ - Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.***

Considérons la sensibilité des profils de fraction molaire calculés par rapport aux constantes de vitesse des  $I$  réactions chimiques. L'équation à résoudre,  $F(\varphi) = 0$ , contient alors de nouveaux paramètres  $\alpha$  et devient

$$F(\varphi, \alpha) = 0$$

Dans notre cas les paramètres  $\alpha$  sont les constantes de vitesse des différentes réactions chimiques.

En différenciant l'équation précédente par rapport à  $\alpha$  nous obtenons une équation matricielle pour les coefficients de sensibilité

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi} \frac{\delta \varphi}{\delta \alpha} + \frac{\delta F}{\delta \alpha} = 0$$

La matrice  $\delta F/\delta \varphi$  est le jacobien du système initial et  $\delta F/\delta \alpha$  est la matrice des dérivées partielles de F par rapport aux nouveaux paramètres  $\alpha$ .

Les coefficients de sensibilité de premier ordre (Grcar et col., 1986 ; Yetter et col., 1985 ; Thorne et col., 1986) sont définis par  $\delta \varphi/\delta \alpha$ . Cette matrice contient des informations quantitatives sur la manière dont chaque constante de vitesse affecte les profils de température et de concentrations des espèces en chaque point de la flamme. Elle a une structure semblable à celle de la matrice  $\delta F/\delta \alpha$ . Elle a autant de colonnes que de paramètres  $\alpha$ . Le système linéaire d'équations  $F(\varphi, \alpha)$  est résolu pour chaque colonne (c'est-à-dire pour chaque réaction) de la matrice de sensibilité  $\delta \varphi/\delta \alpha$  et donne les sensibilités de la solution  $\varphi$  par rapport à chacune des I vitesses de réaction.

Lorsque la méthode numérique de calcul de flamme a convergé et que le jacobien  $\delta F/\delta \varphi$  a été calculé, les coefficients de sensibilité  $\delta \varphi/\delta \alpha$  peuvent être aisément déterminés par différences finies de la même manière que  $\delta F/\delta \varphi$ . Le programme de calcul est organisé de telle sorte que le jacobien soit calculé une seule fois, chaque colonne de la matrice de sensibilité étant obtenue par substitution.

D'autre part le programme normalise les coefficients de sensibilité de premier ordre et les met sous la forme de dérivées logarithmiques :

$$\frac{\alpha_i dY_k}{Y_k d\alpha_i} \quad \text{ou} \quad \frac{\alpha_i dT}{T d\alpha_i} \quad (i = 1, \dots, I)$$

Dans notre cas le programme calcule les coefficients de sensibilité de premier ordre  $S_i$  par rapport aux constantes de vitesses qui sont définis par la relation  $S_i = d \ln X_k / d \ln k_i$  où  $k_i$  représente la constante de vitesse de la réaction élémentaire  $i$ .

L'analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre est généralement utilisée pour réduire un mécanisme chimique à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires, pourvu que les caractéristiques principales de la flamme, dans notre cas les profils de fraction molaire des espèces majoritaires, soient conservées.

#### ***$\beta$ - Analyse de sensibilité brute.***

Une autre méthode, l'analyse de sensibilité brute (Olsson et Andersson, 1987), consiste à faire varier l'une après l'autre

chaque constante de vitesse dans son domaine d'incertitude et à regarder leur influence respective sur les profils de fraction molaire calculés. Cette méthode, très facile à mettre en oeuvre mais très longue et très coûteuse en temps de calcul, permet, lorsqu'on peut comparer les profils de concentrations simulés avec les données expérimentales correspondantes, d'ajuster les constantes de vitesse des différentes réactions élémentaires du mécanisme chimique postulé.

#### *γ - Analyse des chemins réactionnels.*

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme : il peut être intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. La méthode d'analyse des chemins réactionnels (Pauwels et col., 1989 et 1990) consiste, dès lors qu'un mécanisme postulé a été validé par exemple par comparaison de l'expérience avec la modélisation, à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce donnée. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée.

Le programme de modélisation de flamme unidimensionnelle PREMIX, développé par la SANDIA (Kee et col., 1985), a été adapté au système d'exploitation IBM, en partie vectorisé et implanté au CIRCE, centre de calcul du CNRS à Orsay. Les calculs s'effectuent, à partir d'une frontale IBM 3090/600, sur le superordinateur vectoriel SIEMENS VP 200.

### **III - METHODE ADOPTEE POUR L'ANALYSE DE LA STRUCTURE DE FLAMME.**

L'objectif de l'analyse de la structure de flamme est d'établir un mécanisme chimique qui puisse rendre compte de l'évolution des espèces observée expérimentalement à travers la flamme. La méthode que nous utilisons pour tenter d'y aboutir est schématisée sur la figure V-6.

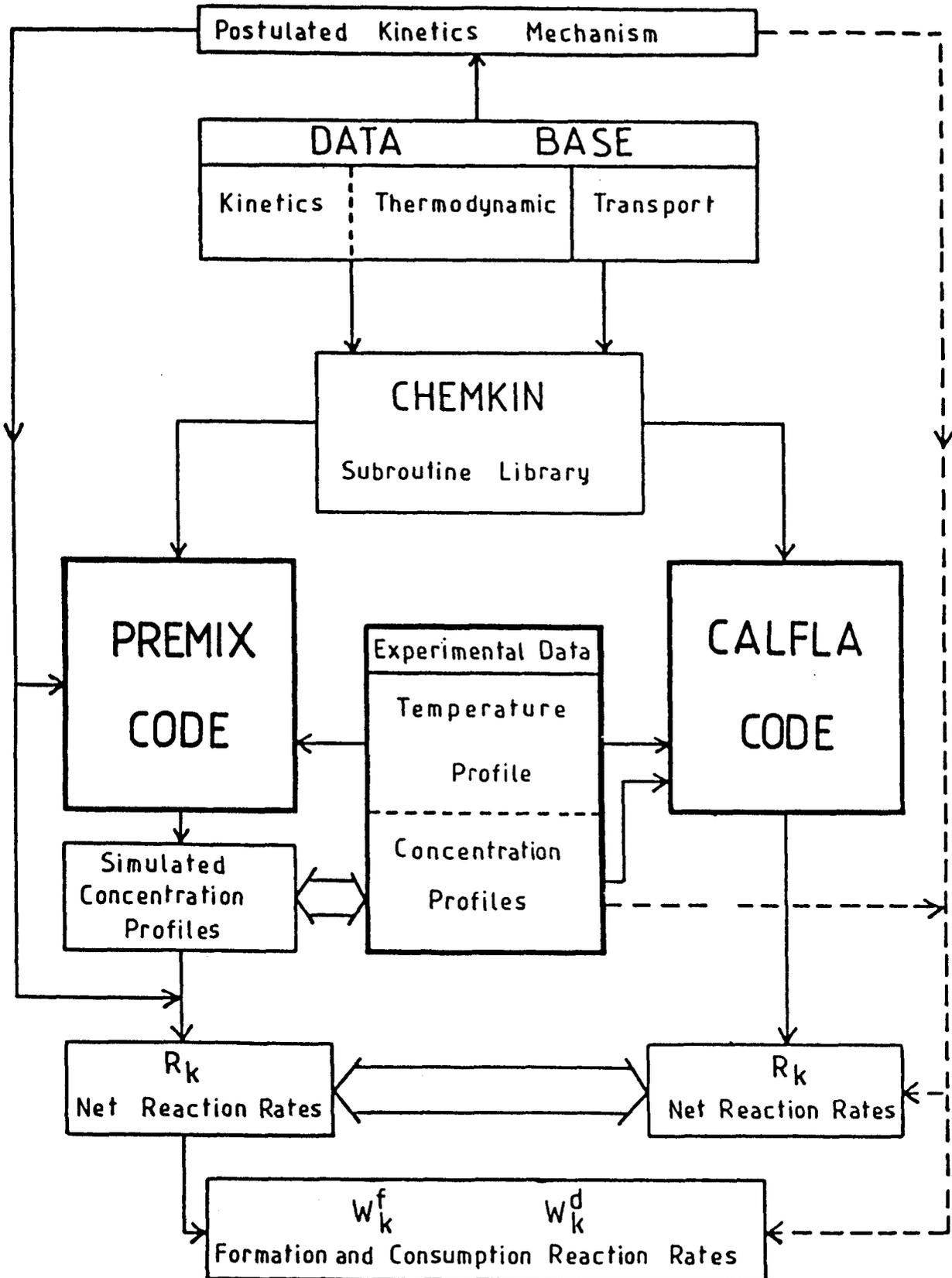


Figure V-6 : Organigramme de la méthode adoptée pour l'analyse de la structure de flamme.

Elle comprend trois parties principales.

**(1) Choix d'un mécanisme chimique.**

- Un mécanisme chimique existant suffisamment complet et général est choisi : le mécanisme de Westbrook et Dryer (1979, 1980) dans le cas de la combustion du méthanol et le schéma proposé récemment par Zacchariah et Smith (1987) pour décrire la chimie du soufre.

- Les constantes de vitesse des réactions chimiques sont mises à jour en tenant compte de valeurs recommandées récentes.

- Une analyse de sensibilité effectuée à partir du modèle permet de le réduire à un nombre plus limité de réactions.

**(2) Comparaison de l'expérience avec le modèle.**

Dans le but de valider le mécanisme chimique réduit et postulé a priori, les programmes de calcul de flamme CALFLA et PREMIX, développés autour du formalisme de CHEMKIN et des différentes bases de données de la SANDIA, permettent d'interpréter les résultats expérimentaux de deux façons différentes mais complémentaires. Dans chacun des cas le profil de température expérimental constitue une donnée d'entrée des programmes de calcul.

- La première approche consiste à comparer les profils de fraction molaire expérimentaux avec ceux obtenus par modélisation en utilisant le code PREMIX.

- Si un accord satisfaisant est obtenu, une seconde comparaison est envisagée au niveau des vitesses globales d'évolution des espèces détectées expérimentalement.

Pour chaque espèce la vitesse globale expérimentale, obtenue à partir du code CALFLA, est comparée avec celle du modèle calculée à partir des vitesses de formation  $W_k^f$  et de disparition  $W_k^d$  de l'espèce envisagée. Cette méthode de validation globale du mécanisme est intéressante car les conclusions qui peuvent en être déduites sont différentes de celles obtenues en ne considérant que les fractions molaires.

**(3) Analyse des chemins réactionnels.**

Si pour les deux niveaux de comparaison expérience-simulation l'accord est satisfaisant, l'analyse de la contribution des réactions élémentaires à

la formation et à la disparition des espèces prépondérantes permet de dégager les chemins réactionnels principaux du mécanisme chimique réduit postulé.

L'approche plus classique du calcul des constantes de vitesses de réactions élémentaires importantes, à partir des profils de fraction molaire et de vitesse globale des espèces, n'a pu être envisagée qu'à la température des gaz brûlés là où les espèces radicalaires sont présentes en grande quantité.

#### IV - CONCLUSION.

A partir des équations de conservation caractéristiques des flammes unidimensionnelles nous avons montré que l'on pouvait

- obtenir, par un traitement analytique des résultats expérimentaux, les vitesses globales d'évolution des différentes espèces dans la flamme
- et calculer, par simulation numérique directe, les fractions molaires des différentes espèces à partir d'un mécanisme réactionnel postulé.

Les codes de calcul que nous avons décrits ont été développés (CALFLA) ou adaptés (PREMIX) à partir d'un formalisme identique (CHEMKIN) et de bases de données cinétiques, thermodynamiques ou de transport afin de bénéficier de puissants outils permettant une analyse fine de la flamme.

La combinaison des deux codes a permis de définir une méthode spécifique (choix et réduction du mécanisme - validation du mécanisme aussi bien au niveau des fractions molaires que des vitesses globales d'évolution des espèces - analyse des chemins réactionnels) combinant à la fois les résultats expérimentaux et numériques pour décrire et comprendre la chimie se développant dans la flamme.

## **CHAPITRE VI**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

## RESULTATS ET DISCUSSION

Nous présenterons et analyserons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus pour les différentes flammes étudiées.

Dans le premier paragraphe nous décrirons la méthode utilisée pour tenir compte de l'adsorption de l'eau dans le système de prélèvement des échantillons en vue de corriger les profils de fraction molaire expérimentaux obtenus.

Les résultats seront analysés dans les paragraphes suivants consacrés à l'étude de flammes méthanol-air de facteurs de richesse compris entre 0,82 et 1,50 (paragraphe II) et à l'effet de l'addition de sulfure d'hydrogène sur la structure de la flamme méthanol-air stoechiométrique (paragraphe III).

Chaque étude est structurée de la façon suivante :

- Présentation du modèle cinétique élaboré et justification des constantes de vitesse choisies.
- Analyse des profils de température  $T(z)$ .
- Confrontation entre l'expérience et le modèle par comparaison d'une part des profils de fraction molaire  $X_k(z)$  et d'autre part des profils de vitesses globales d'évolution  $R_k(z)$  des espèces détectées. Une comparaison avec d'autres mécanismes est également envisagée.
- Dans le cas du modèle, calcul des vitesses de toutes les réactions du mécanisme chimique postulé pour dégager les chemins réactionnels principaux décrivant l'évolution des différentes espèces.

### I - CORRECTION DES PROFILS DE FRACTIONS MOLAIRES EXPERIMENTAUX : ADSORPTION DE L'EAU.

Lorsqu'on analyse des échantillons gazeux qui contiennent des quantités d'eau importantes (jusqu'à 20% dans les flammes étudiées) on

observe, dans le système de prélèvement des gaz, une diminution de la pression probablement due à l'adsorption de l'eau sur les parois du dispositif. Pour les différentes flammes étudiées, les fractions molaires des espèces majoritaires, détectées et mesurées en utilisant la méthode décrite dans l'annexe I, sont alors déterminées par excès à cause de l'adsorption de l'eau, elle-même dosée par défaut : cet effet nous a conduit à corriger les profils de fractions molaires obtenus. La méthode de correction est basée sur le fait qu'il n'y a pas de consommation d'azote dans la flamme et que sa fraction molaire varie peu avec le nombre total de moles. Dans ces conditions, la fraction de flux massique  $G_{N_2}$ , due à l'espèce  $N_2$ , reste constante dans la flamme.

$$R_{N_2} = \frac{\rho v}{M_{N_2}} \cdot \frac{dG_{N_2}}{dz} = 0 \quad \Rightarrow \quad G_{N_2} = C^{t=}$$

De plus comme la variation de l'azote dans le front de flamme est faible, la vitesse de diffusion de  $N_2$  peut être négligée et l'équation

$$G_{N_2} = \frac{X_{N_2} M_{N_2}}{M} \left[ 1 + \frac{V_{N_2}}{v} \right]$$

devient

$$G_{N_2} = \frac{X_{N_2} M_{N_2}}{M} = C^{t=}$$

Ainsi pour n'importe quelle position dans la flamme  $\frac{X_{N_2}(z)}{M(z)} = C^{t=}$

Dans le mélange initial (gaz frais),  $X_{N_2}$  et  $M$  sont connus exactement et la constante peut être déterminée

$$C^{t=} = \frac{X_{N_2}(z)}{M(z)} = \frac{X_{N_2,0}}{M_0}$$

où  $X_{N_2,0}$  et  $M_0$  représentent la fraction molaire initiale de l'azote et la masse molaire moyenne du mélange initial.

Quelle que soit la position  $z$  dans la flamme il faut corriger chaque fraction molaire mesurée  $X_k(z)$ . La première correction (que nous noterons : 1 cor) effectuée sur  $X_{N_2}(z)$  conduit à la relation

$$X_{N_2}^{(1\text{cor})}(z) = X_{N_2,0} \frac{M(z)}{M_0}$$

qui permet de déterminer un premier facteur de correction

$$\frac{X_{N_2}^{(1\text{cor})}(z)}{X_{N_2}(z)} = \frac{X_{N_2,0} (M(z)/M_0)}{X_{N_2}(z)}$$

applicable aux fractions molaires brutes mesurées  $X_k(z)$  des espèces autres que l'eau ( $k \neq H_2O$ ). Nous supposons pour cela que la correction est proportionnelle à la valeur expérimentale et

$$X_k^{(1\text{cor})}(z) = X_k(z) \frac{X_{N_2}^{(1\text{cor})}}{X_{N_2}(z)} = X_k(z) \frac{X_{N_2,0}}{X_{N_2}(z)} \cdot \frac{M(z)}{M_0} \quad \text{pour } k \neq H_2O, N_2$$

expression dans laquelle : -  $X_k(z)$ ,  $X_{N_2}(z)$  et  $X_{N_2,0}$  sont des valeurs mesurées expérimentalement

$$- M(z) = \sum_k X_k(z) M_k$$

$$- M_0 = \sum_k X_{k,0} M_k$$

La fraction molaire de l'eau est alors obtenue par la relation

$$X_{H_2O}^{(1\text{cor})}(z) = 1 - \sum_{k \neq H_2O} (X_k^{(1\text{cor})})$$

Il faut ensuite calculer la nouvelle masse molaire moyenne du mélange et effectuer n corrections des fractions molaires jusqu'à ce que  $M^{(n\text{cor})}(z)$  soit constante. Après ces n itérations ou n corrections successives nous obtenons les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} X_k^{\text{cor}} = X_k^{(n\text{cor})} = X_k^{(n-1)\text{cor}} \frac{M^{(n-1)\text{cor}}}{M^{(n-2)\text{cor}}} \\ X_{H_2O}^{\text{cor}} = X_{H_2O}^{(n\text{cor})} = 1 - \sum_k X_k^{\text{cor}} \\ M^{(n\text{cor})} = \sum_k X_k^{\text{cor}} M_k \end{array} \right.$$

La figure VI-1 montre que la correction est importante dans le cas de l'eau, alors que pour les autres espèces elle est relativement faible.

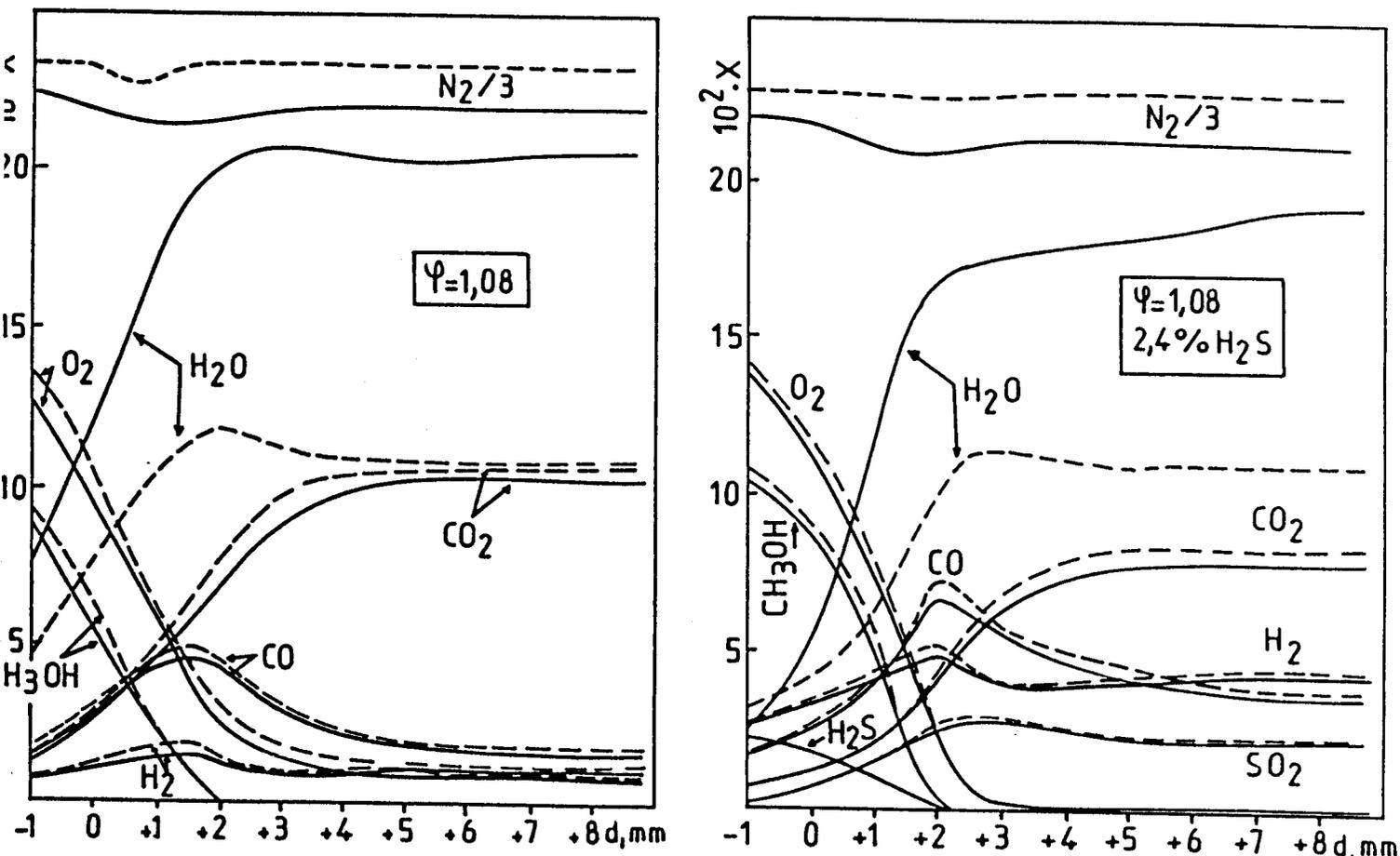


Figure VI-1 : Comparaison des profils bruts (pointillés) et corrigés (traits pleins) de l'adsorption d'eau dans le cas de la flamme  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air stoechiométrique et celle dopée par 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$ .

Généralement le problème de l'adsorption de l'eau est abordé en calculant sa fraction molaire, sur la base de la conservation des atomes d'hydrogène et d'oxygène, à partir des profils expérimentaux des autres espèces et des concentrations initiales des réactifs (Aronowitz et col., 1978 ; Thorne et col., 1986 ; Morse et col., 1989). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle tient compte de résultats expérimentaux déterminés par excès et qu'il faudrait corriger. La méthode utilisée par Akrich et col. (1978) est très proche de la nôtre et elle conduit à des corrections aussi importantes dans le cas de l'eau.

## II - FLAMMES METHANOL - AIR.

### 1 - Mécanisme chimique postulé.

#### a) - Etablissement d'un schéma cinétique simplifié.

Pour tenter de reproduire nos résultats expérimentaux, nous avons choisi d'utiliser le mécanisme général d'oxydation du méthanol proposé par Westbrook et Dryer (1979, 1980) et discuté au chapitre I. Il comprend, dans sa version initiale, 26 espèces chimiques et 84 réactions toutes implicitement réversibles. Les constantes de vitesse des réactions inverses sont déterminées à partir des constantes de vitesse des réactions directes et des constantes d'équilibre calculées à l'aide des données thermodynamiques de la Sandia (Kee et col. 1987).

Cette version complète du mécanisme, révisée et mise à jour en tenant compte des données cinétiques les plus récentes publiées par le National Bureau of Standards (Tsang et Hampson, 1986 ; Tsang, 1987), a été utilisée pour modéliser une première fois, la flamme stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ). Les coefficients de sensibilité élémentaire de premier ordre  $S_k$ , des profils de fractions molaires  $X_k(z)$  obtenus, par rapport aux constantes de vitesse  $k_i$  ont ensuite été calculés pour chaque espèce  $k$ . Les réactions chimiques ont alors été classées dans quatre groupes selon la valeur des  $S_k$  obtenus :  $S_k < 10^{-1}$  pour les réactions les plus sensibles,  $10^{-2} < S_k < 10^{-1}$  et  $10^{-2} < S_k < 10^{-3}$  pour les réactions de sensibilité intermédiaire, et  $S_k < 10^{-3}$  pour les réactions non sensibles. Les réactions sont dites sensibles lorsque la perturbation de leur constante de vitesse entraîne des variations importantes de la concentration d'au moins une des espèces. Les réactions non sensibles, pour lesquelles la perturbation de la constante de vitesse n'apporte pas de modification significative de l'ensemble des concentrations n'ont pas été prises en compte.

Pour réduire le mécanisme, nous avons utilisé la procédure suivante

(1) Suppression de réactions peu sensibles.

(2) Modélisation de la flamme stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) en utilisant le mécanisme réduit obtenu.

(3) Comparaison des profils  $X_k(z)$  simulés à partir du mécanisme réduit avec ceux obtenus à partir du mécanisme complet de Westbrook et Dryer.

(4) Arrêt de la procédure de réduction si les profils des espèces majoritaires  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  simulés avec ces deux mécanismes deviennent différents.

Dans ces conditions les espèces carbonées telles que  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  n'apparaissent plus dans le mécanisme réduit. Dove et Warnatz (1983) ont d'ailleurs montré que ces espèces ne jouaient aucun rôle sur la propagation de la flamme de méthanol. La consommation du méthanol par  $\text{O}_2$  et  $\text{CH}_3$  ainsi que les réactions du méthane avec  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{HO}_2$  qui forment le radical méthyle ont été exclues du mécanisme original. Les réactions mettant en jeu les espèces  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CO}$  telles que  $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ ,  $\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CHO} + \text{H} + \text{M}$ ,  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{CHO} + \text{H}_2$ ,  $\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{O}_2$  et la réaction biradicalaire  $\text{OH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  ont également été éliminées.

Finalement le mécanisme réduit ne contient plus que les 18 espèces chimiques :  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  et les 34 réactions réversibles présentées dans le tableau VI.1 avec leurs différents paramètres cinétiques.

Les profils de fractions molaires des espèces majoritaires stables  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  simulés avec ce mécanisme simplifié sont rigoureusement identiques à ceux obtenus en utilisant la version complète et mise à jour du mécanisme de Westbrook et Dryer (1979, 1980).

#### b) - Description du mécanisme réduit proposé.

Le schéma réactionnel du mécanisme réduit est représenté sur le tableau VI.2. Il ne comporte que les étapes principales mettant en jeu les espèces carbonées (18 espèces chimiques, 34 réactions inversibles)

Mécanisme d'oxydation du méthanol  
proposé par Pauwels et col.(1990)

Reaction	A	n	E	I
1. $\text{CH}_3\text{OH}+\text{M}=\text{CH}_3+\text{OH}+\text{M}$	5.12E42	-7.08	90045	2
2. $\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	4.8E13	0.0	4500	
3. $\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}$	1.0E13	0.0	4713	2.5
4. $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2$	2.12E7	2.1	4868	3
5. $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	5.E12	0.0	5340	
6. $\text{CH}_3\text{OH}+\text{HO}_2=\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}_2$	9.632E10	0.0	12578	10
7. $\text{CH}_2\text{OH}+\text{M}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	1.14E43	-8.0	43009	4
8. $\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.0E14	0.0	5000	
9. $\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	1.987E13	0.0	0	3
10. $\text{CH}_3+\text{O}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	7.83E13	0.0	0	1.3
11. $\text{CH}_3+\text{CHO}=\text{CH}_4+\text{CO}$	1.204E14	0.0	0	2
12. $\text{CH}_3\text{O}+\text{M}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	3.913E37	-6.65	33262	4
13. $\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	6.62E10	0.0	2603	2
14. $\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{CHO}+\text{H}_2\text{O}$	3.43E9	1.18	-447	2
15. $\text{CH}_2\text{O}+\text{O}=\text{CHO}+\text{OH}$	1.81E13	0.0	3080	1.5
16. $\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2=\text{CHO}+\text{H}_2\text{O}_2$	1.99E12	0.0	11664	3
17. $\text{CHO}+\text{OH}=\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	3.E13	0.0	0	3
18. $\text{CHO}+\text{M}=\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	5.12E21	-2.14	20422	5
19. $\text{CHO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	1.204E14	0.0	0	2
20. $\text{CHO}+\text{O}=\text{CO}+\text{OH}$	3.E13	0.0	0	3
21. $\text{CH}_2\text{O}+\text{O}_2=\text{CHO}+\text{HO}_2$	2.05E13	0.0	38945	2
22. $\text{CHO}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{HO}_2$	5.12E13	0.0	1689	5
23. $\text{CO}_2+\text{H}=\text{CO}+\text{OH}$	1.5E14	0.0	26427	1.2
24. $\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	1.5E14	0.0	23645	3
25. $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	1,68E17	-0,9	17386	2
26. $\text{H}_2+\text{O}=\text{H}+\text{OH}$	1.084E4	2.8	5920	2
27. $\text{H}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	6.38E6	2.0	2960	3
28. $\text{H}_2\text{O}+\text{M}=\text{H}+\text{OH}+\text{M}$	3.5E15	0.0	105112	1.5
29. $\text{HO}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{O}_2$	1.75E13	0.0	-397.4	1.2
30. $\text{HO}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{OH}$	1.68E14	0.0	874	2
31. $\text{HO}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{O}_2$	6.62E13	0.0	2126	2
32. $\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	1.45E16	-1.0	0	2
33. $\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{HO}_2$	5.42E13	0.0	39740	5
34. $\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}=\text{OH}+\text{OH}+\text{M}$	1.28E33	-4.86	53242	2

Constantes de vitesse directes en  $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}\text{-s}^{-1}\text{-cal}$ ,  $k = \text{AT}^n \exp(-E/RT)$   
 $\text{M} = \text{M}_2$  ; I : facteur d'incertitude

Tableau VI.1

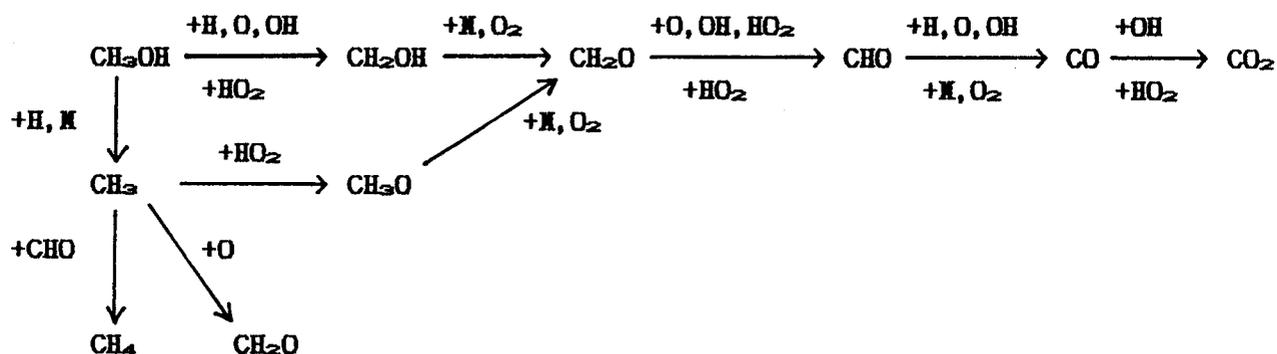


Schéma du mécanisme réduit proposé pour décrire la combustion du méthanol.

Tableau VI.2

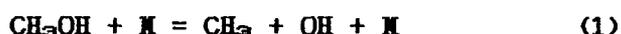
Il est constitué par un ensemble de sous-mécanismes qui concernent la réactivité des différentes espèces mises en jeu. La décomposition thermique du méthanol constitue l'étape d'initiation de la réaction. Les réactions de transfert d'un atome d'hydrogène par attaque des radicaux H, O et OH sont les principales voies de consommation du méthanol et conduisent à la formation des produits primaires principaux H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'oxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> sont les produits secondaires issus de la décomposition des radicaux méthyle CH<sub>3</sub> et méthylhydroxyle CH<sub>2</sub>OH initialement formés. Ces derniers réagissent par décomposition thermique ou avec O, O<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> ; des réactions de propagation de chaîne transforment alors le formaldéhyde CH<sub>2</sub>O formé en radical formyle CHO. La recombinaison radicalaire de CHO avec les espèces H, O et OH ainsi que sa décomposition conduisent à la formation de CO. Ce dernier réagit alors avec OH et HO<sub>2</sub> pour former CO<sub>2</sub>.

Nous allons présenter successivement chacun des sous-mécanismes ainsi que les paramètres cinétiques choisis pour chacune des réactions chimiques impliquées. Sauf en ce qui concerne les réactions (2), (3), (5) et (8), les constantes de vitesse des différentes réactions ont été mises à jour en tenant compte des recommandations les plus récentes publiées par le National Bureau of Standards (Tsang et Hampson, 1986 ; Tsang, 1987). Les références citées dans les paragraphes α à ϕ sont tirées de ces publications.

*$\alpha$  - Réactions du méthanol.*

Les réactions (1) à (6) sont les réactions de consommation du méthanol .

- Décomposition thermique.

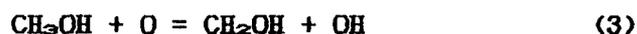


Nous avons choisi les paramètres cinétiques déterminés par Cribb et col. (1984) à partir d'expériences en tube à choc dans le domaine de température 1800K-2600K.

- Réactions de transfert d'un atome d'hydrogène.



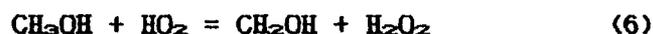
Nous utilisons la constante de vitesse mesurée directement dans des flammes pauvres  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2$  par Vandooren et Van Tiggelen (1981) entre 1000K et 2000K.



Par cette réaction, les données cinétiques sont peu abondantes : notre choix s'est porté sur les paramètres proposés par Warnatz (1983, 1984).



La constante de vitesse choisie est recommandée : sa valeur est basée sur des calculs thermodynamiques et différentes mesures expérimentales effectuées entre 500K et 2000K.

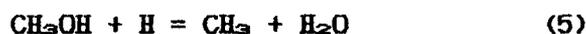


Il n'existe pas de donnée expérimentale concernant cette réaction. Le National Bureau of Standards recommande une constante de vitesse qui est celle de la réaction du radical hydroperoxyde avec le propane :



Son facteur d'incertitude est important (10).

- Réaction de pyrolyse.



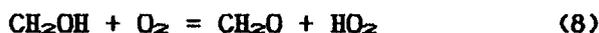
Nous avons choisi la valeur estimée et calculée par Westbrook et Dryer (1979) à partir de mesures expérimentales en tube à choc et en réacteur à écoulement turbulent dans le domaine de température 1000K-2080K.

*$\beta$  - Réactions de  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$  et  $\text{CH}_3$ .*

Les réactions (7) à (13) conduisent à la formation du formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$ .

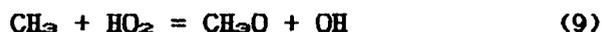


Aucune donnée expérimentale n'existe pour la décomposition de  $\text{CH}_2\text{OH}$ . La constante de vitesse recommandée est déterminée par modélisation de la pyrolyse du méthanol à pression comprise entre 0,1 et 10 atmosphères et dans le domaine de température 900K-2500K.



Sa constante de vitesse a été déterminée expérimentalement dans des flammes pauvres méthanol-air par Vandooren et Van Tiggelen (1981) entre 1000K et 2000K. Ses paramètres cinétiques ont été confirmés récemment par Grotheer et col. (1988) par mesure directe de la constante de vitesse dans le domaine de température 298K-682K en utilisant la technique du tube à écoulement rapide.

Les réactions du radical méthyle (9), (10) et (11) sont des réactions de recombinaison d'énergie d'activation nulle.



Sa constante de vitesse a été proposée pour rendre compte de l'oxydation des radicaux méthyle dans le cas de l'oxydation de l'acétaldéhyde entre 1030K et 1115K.



Leurs constantes de vitesse sont bien établies. La constante recommandée pour la réaction (10) a été mesurée entre 1700K et 2300K par décomposition de mélanges  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-O}_2$  en tube à choc associée à une détection directe de O et OH par absorption de résonance (Bhasharan et col., 1980).

En ce qui concerne la réaction (11) la constante de vitesse est proposée avec un facteur d'incertitude égal à 2 et dans un domaine de température compris entre 298K et 453K.



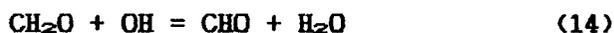
Aucune détermination directe n'a pu être faite sur cette constante de vitesse. La valeur choisie pour  $\text{M} = \text{N}_2$  a été calculée par la méthode RRKM et validée entre 0,1 et 10 atmosphères et dans le domaine de température 700K - 2500K.



La valeur recommandée par le CODATA Task Group on Gas Phase Chemical Kinetics (1984) est acceptée. Elle est basée sur des travaux récents de Gutman et col. (1982) dans le domaine de température 431K-608K.

#### *$\gamma$ - Réactions du formaldéhyde $\text{CH}_2\text{O}$ .*

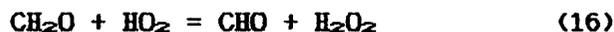
Les réactions de recombinaison (14) à (16) et la réaction de ramification dégénérée (21) conduisent à la formation du radical formyle CHO.



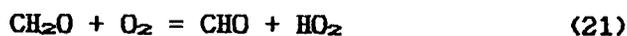
La valeur recommandée a été calculée en utilisant la constante proposée par le CODATA Group à basse température (200K-425K) et celles déterminées jusqu'à 1600K par Peeters et Mahnen (1973) et Vandooren et Van Tiggelen (1977).



L'expression utilisée a été évaluée à partir de plusieurs études expérimentales effectuées par la NASA (1985). Elle est recommandée dans le domaine de température 250K-750K. La valeur calculée à 750K a une précision de l'ordre de 60%.



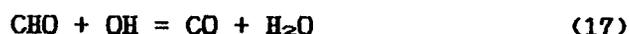
L'expression de la constante de vitesse proposée par Walker en 1975 à partir d'une étude critique de différentes données a été choisie par le National Bureau of Standards.



Des études entre 713K et 813K sur l'oxydation du formaldéhyde dans des réacteurs recouverts de KCl (Baldwin et col., 1974) conduisent à une expression de la constante de vitesse dont le facteur d'incertitude est estimé à 2.

#### *δ - Réactions du radical formyle.*

Les réactions de recombinaison (17) à (20) et la propagation de chaîne (22) conduisent à la formation de l'oxyde de carbone CO. Leurs facteurs d'incertitude sont relativement élevés (compris entre 2 et 5).



En absence de mesure directe, on estime que ce processus intervient avec une constante de vitesse de collision (Tsang, 1983).



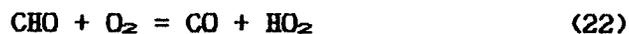
En absence de donnée expérimentale, la constante de vitesse est calculée à partir de celle de la réaction inverse recommandée pour  $\text{M} = \text{N}_2$  et de la constante d'équilibre correspondante.



La valeur choisie est recommandée mais toutes les déterminations expérimentales ont été faites à 298K.



Aucune détermination de la vitesse de cette réaction n'a été effectuée. Sa constante est proche de la constante de collision et a un facteur d'incertitude de 3 (Tsang, 1983).



La valeur choisie est suggérée entre 300K et 1500K avec une incertitude importante à haute température.

*ε - Réactions de l'oxyde de carbone.*



Les vitesses calculées à partir de la réaction inverse et de la constante d'équilibre sont en bon accord avec les vitesses mesurées par le processus direct. La constante utilisée est proposée par Baulch et col. (1976) entre 1000K et 3000K.



Il y a de grosses incertitudes sur l'expression d'Arrhénius de cette constante de vitesse. Les résultats de Baulch (1976) obtenus entre 700K et 1000K, en très bon accord avec ceux de Atri et col. (1977) ont été choisis.

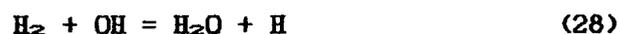
*φ - Réactions du système hydrogène-oxygène.*

Ce sous mécanisme (réactions 25 à 34) est le mieux connu actuellement dans l'oxydation des hydrocarbures ; il est la source fondamentale des porteurs de chaîne très réactifs tels que H, O et OH.

- Réactions de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>.



Un grand nombre d'études ont été menées sur ces deux réactions de ramification importantes entre 300K et 2500K. Les valeurs recommandées sont basées sur les données les plus précises (Cohen et Westberg, 1983).



La valeur est déterminée par Cohen et Westberg (1983) sur la base de 15 mesures expérimentales dans le domaine de température 240K-2400K. L'évaluation du CODATA Group (1984) est en bon accord entre 200K et 450K.



C'est l'expression recommandée par Baulch (1972) et basée sur des mesures à hautes températures (2000K-6000K) qui a été retenue.

- Réactions de formation et de consommation de HO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Les valeurs du CODATA Group, basées sur des études récentes par mesure directe de la constante de vitesse entre 200K et 400K, sont en bon accord.



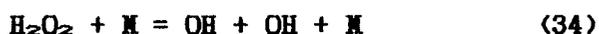
La combinaison de données expérimentales à haute température (Baldwin, 1974) et de résultats obtenus à température ambiante (CODATA Group, 1984) conduisent à des valeurs recommandées entre 298K et 773K.



Des résultats obtenus par décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en tube à choc (Troe, 1968) à haute température (1400K) suggèrent une faible dépendance négative de la constante de vitesse avec la température.



Aucune mesure directe n'existe. La constante de vitesse est calculée à partir de la constante inverse et des données thermodynamiques.



L'expression utilisée est recommandée pour M = N<sub>2</sub> à T supérieure à 500K. Elle dépend très peu de la pression.

Dans le cas des réactions trimoléculaires nous avons supposé que les coefficients de collision étaient égaux pour chaque espèce et choisi la constante de vitesse recommandée pour M = N<sub>2</sub>. Ce choix se justifie par les grandes quantités d'azote (environ 70%) présent dans toutes les flammes étudiées.

La dernière colonne du tableau VI.1 contient les facteurs d'incertitude relatifs aux constantes de vitesse. La précision de la constante de vitesse k est liée à la valeur recommandée k<sub>rec</sub> par la relation  $\log k = \log k_{\text{rec}} \pm \log I$ . Le facteur d'incertitude I est estimé et dépend de la dispersion des données expérimentales, théoriques ou thermodynamiques utilisées pour calculer les paramètres cinétiques.

2 - Résultats et Discussion.

a) - Profils de température  $T(z)$ .

Les profils de température, établis en utilisant la procédure décrite au chapitre IV, sont représentés sur la figure VI-2 dans le cas des flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air de richesses respectives 0,82 ; 0,95 ; 1,08 ; 1,28 et 1,50.

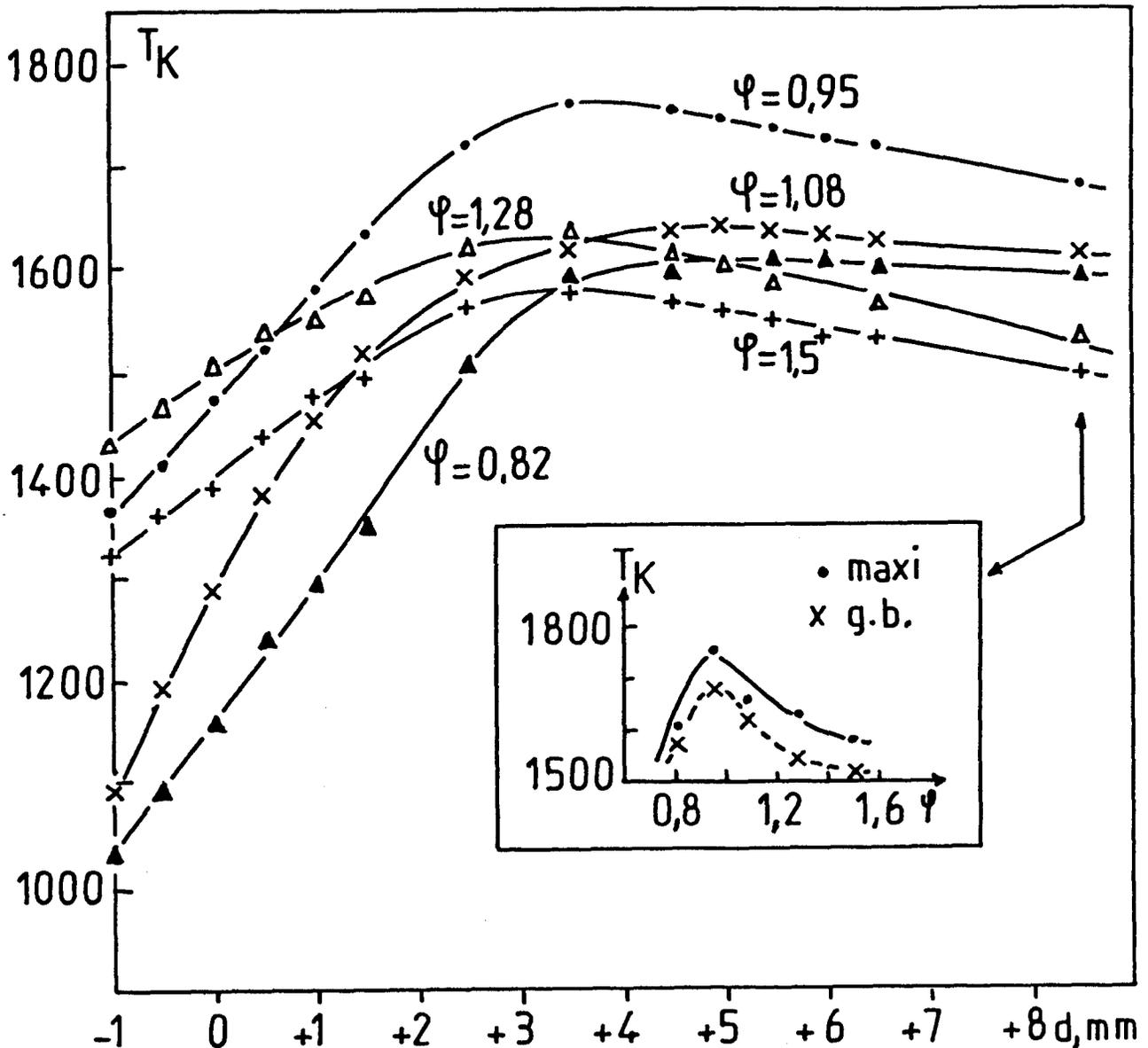


Figure VI-2 : Comparaison des profils de température obtenus dans des flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air de différentes richesses. Dans l'encadré, les points représentent la température maximale et les croix la température dans les gaz brûlés.

Il n'a pas été possible de comparer les profils de température avec ceux obtenus par Akrich et col. (1978) pour les richesses 0,82 ; 1,08 et 1,50 car dans leur cas la température est mesurée en absence de sonde.

L'évolution avec le facteur de richesse (encadré) montre que le maximum de température ( $\approx 1770\text{K}$ ) intervient pour le mélange le plus proche de la stoechiométrie ( $\phi = 0,95$ ) bien que la dilution diminue quand le facteur de richesse croît (Tableau II.1). Cette évolution permet d'expliquer le comportement analogue de la vitesse de flamme  $v_0$  observée dans le tableau II.1 (Van Tiggelen et Burger, 1964).

A pression atmosphérique, Smoot et col. (1976) et Tsatsaronis (1978) ont observé, par modélisation, un comportement équivalent de la température maximale et de la vitesse de flamme dans le cas de flammes méthane-air de composition voisines.

#### b) - Fractions molaires $X_k(z)$ .

Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par modélisation sont comparés sur les figures VI-3 à VI-6.

Les figures VI-3 à VI-5 représentent les profils de température (partie a) et de fractions molaires (parties a et b) des espèces détectées dans les flammes méthanol-air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ). Les résultats expérimentaux (symboles) ont été lissés par les traits pointillés. Les traits pleins représentent les résultats de la modélisation.

Les lignes pointillées verticales caractérisent l'épaisseur du front de flamme visible.

Pour les flammes stoechiométrique et pauvre, l'origine des distances correspond à la position du front de flamme du côté des gaz frais vers la zone de précombustion. Dans le cas de la flamme riche, l'origine des distances correspond à la limite séparant les fronts de flamme bleu (B) et vert (G).

L'évolution avec le facteur de richesse des fractions molaires maximales de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  est représentée sur la figure VI-6.

Les différentes flammes ont été modélisées dans les conditions expérimentales indiquées dans la tableau II.1.

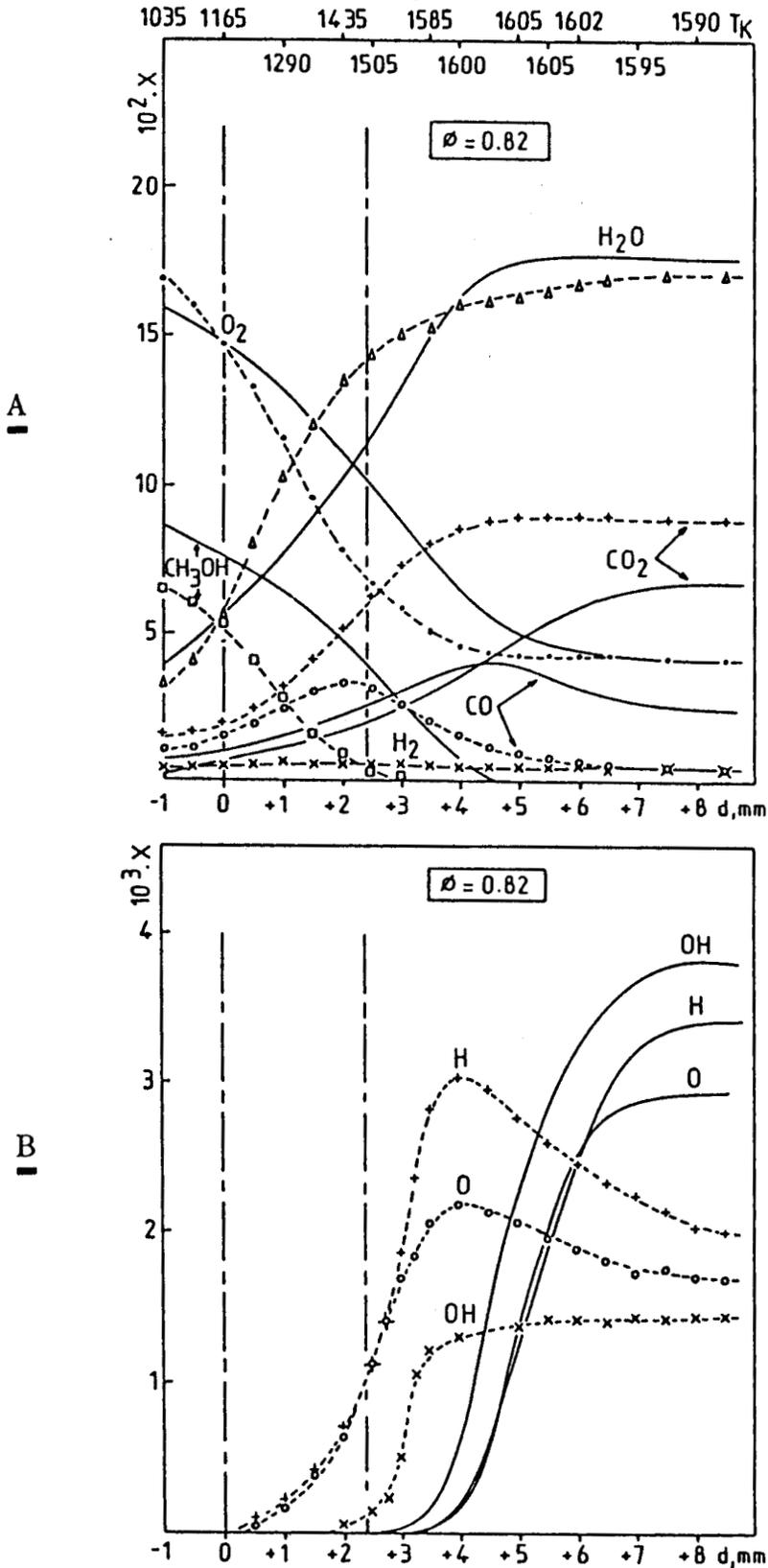


Figure VI-3 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) obtenus dans le cas d'une flamme pauvre  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air ( $\phi = 0,82$ ). Le profil de température expérimental utilisé pour la simulation, est donné dans la partie (a) de la figure.

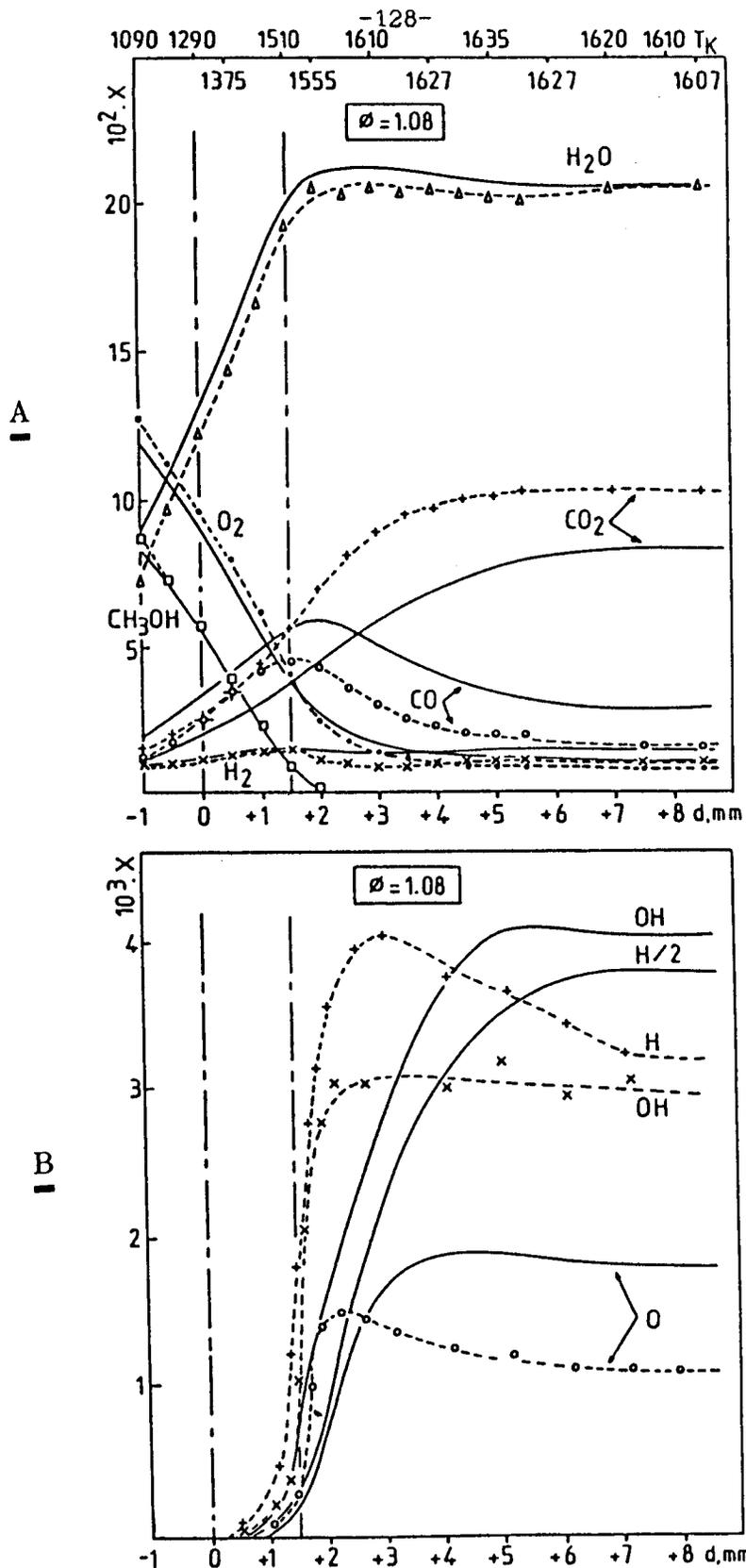


Figure VI-4 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) obtenus dans le cas d'une flamme stoechiométrique  $CH_3OH$ -Air ( $\phi = 1,08$ ). Le profil de température expérimental utilisé pour la simulation, est donné dans la partie (a) de la figure.

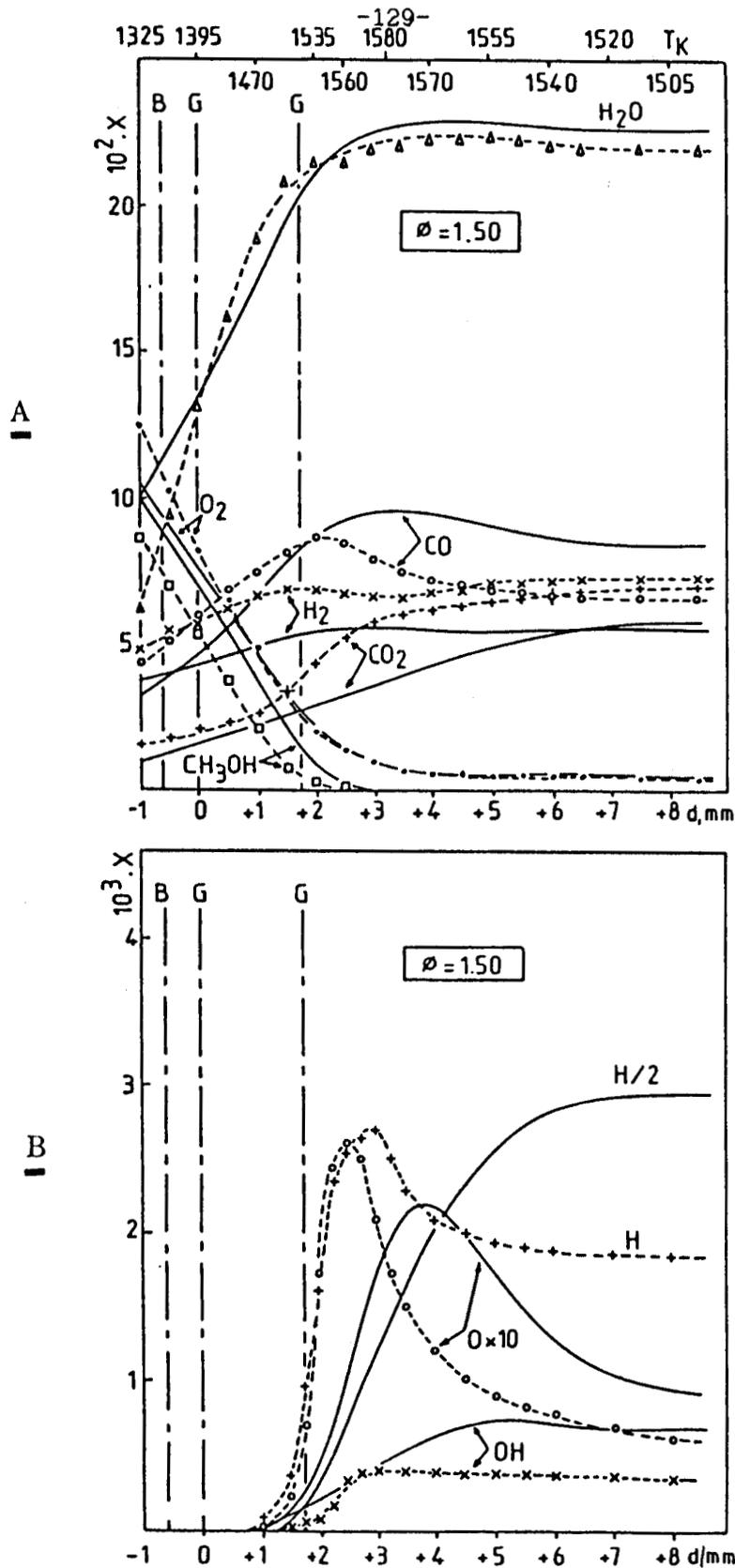


Figure VI-5 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) obtenus dans le cas d'une flamme riche CH<sub>3</sub>OH-Air ( $\phi = 1,50$ ). Le profil de température expérimental utilisé pour la simulation, est donné dans la partie (a) de la figure.

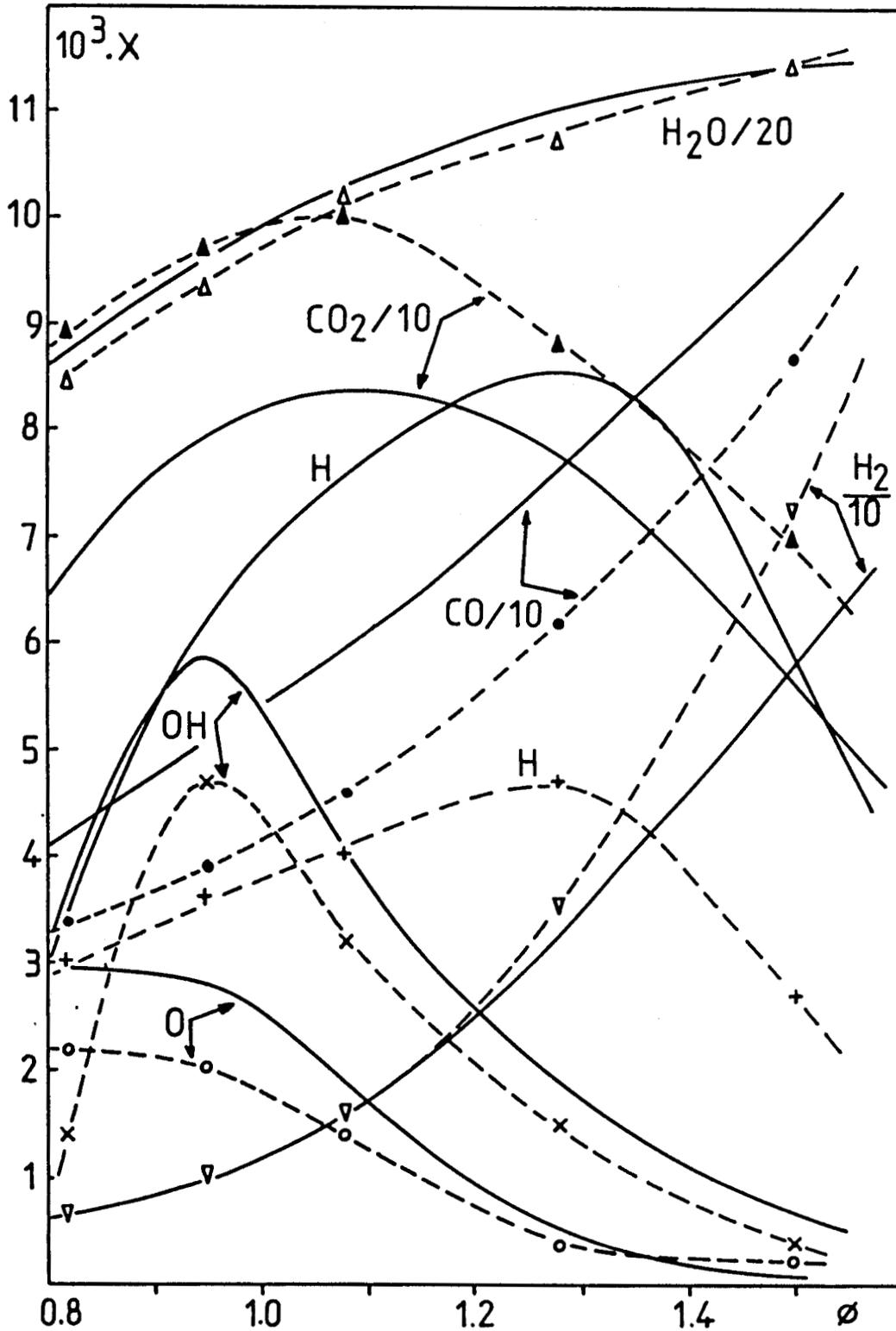


Figure VI-6 : Evolution des fractions molaires maximales des espèces détectées en fonction du facteur de richesse : comparaison de l'expérience (pointillées) avec la simulation (traits pleins).

Pour compenser l'effet de refroidissement par la sonde et le brûleur, le profil de température déterminé expérimentalement a été introduit comme paramètre initial du modèle et ainsi seules les équations de conservation (5.1) et (5.2) sont résolues (Chapitre V, paragraphe I). Pour démarrer sa première itération, le programme PREMIX utilise, comme estimation initiale de la solution, les valeurs expérimentales des paramètres suivants : position et épaisseur du front de flamme, fractions molaires des espèces intermédiaires et des produits. Sur le maillage non uniforme final, 31 à 33 points sont généralement utilisés sur l'ensemble de la zone réactionnelle de la flamme et 18 ou 19 d'entre-eux sont situés dans le front de flamme où les gradients de concentrations et de température sont les plus importants.

*$\alpha$  - Equilibre partiel dans les gaz brûlés.*

Une réaction  $A + B = C + D$ , intervenant à la température  $T$ , est dite partiellement équilibrée lorsque le rapport des concentrations  $[C][D]/[A][B]$  est donné par la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à la température  $T$ . Cependant dans ce cas les concentrations des espèces  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  ne sont pas nécessairement celles calculées en supposant le système en équilibre thermodynamique à la température  $T$ . Dans les gaz brûlés, les atomes et les radicaux tendent vers des valeurs d'équilibre atteintes par les réactions :



Ces équilibres partiels sont mis en évidence dans le cas de l'étude des flammes par spectrométrie de masse (Mahnen, 1973 ; Vandooren, 1976 ; Puechberty, 1980 ; Biordi et col., 1977 ; Vandooren et Van Tiggelen, 1981) où les rapports des intensités des pics correspondant aux diverses espèces atomiques tendent vers des constantes dans les gaz brûlés. Ces rapports sont alors identifiés à un facteur de proportionnalité près, aux valeurs des constantes d'équilibre des réactions 25, 26 et 27 et sont à la base de la détermination quantitative de la concentration des atomes  $H$  et  $O$  et du radical  $OH$  dans les flammes étudiées par cette méthode.

Dans notre cas nous pouvons au contraire déterminer directement les valeurs des constantes d'équilibre  $K_{25}$ ,  $K_{26}$ ,  $K_{27}$  des réactions 25, 26 et 27 à partir de la base de données thermodynamiques de la SANDIA (Kee et col., 1987) et calculer les fractions molaires de H, O et OH sur la base de ces équilibres pour les comparer ensuite aux valeurs expérimentales.

Dans ces conditions :

$$(X_{OH})_{calc.} = (K_{25} \cdot K_{26} \cdot X_{O_2} \cdot X_{H_2})^{1/2}$$

$$(X_H)_{calc.} = K_{27} (X_{H_2} / X_{H_2O} \cdot X_{OH})$$

$$(X_O)_{calc.} = K_{25} \cdot X_{O_2} (X_H / X_{OH})$$

Dans le tableau VI.3 les fractions molaires de H, O et OH calculées avec l'équilibre partiel ont été déterminées dans les gaz brûlés (à  $d = 8$  mm) d'une flamme stoechiométrique en utilisant la température expérimentale ( $T = 1610K$ ) et les fractions molaires expérimentales des produits stables ( $X_{O_2}$ ,  $X_{H_2}$  et  $X_{H_2O}$ ). Elles sont comparées avec les résultats expérimentaux obtenus par RPE en utilisant notre méthode d'extrapolation à pression nulle.

: Espèce :	Expérience :	Equilibre partiel :
: H :	$3,2 \cdot 10^{-3}$ :	$3,5 \cdot 10^{-3}$ :
: O :	$11 \cdot 10^{-4}$ :	$8,9 \cdot 10^{-4}$ :
: OH :	$3 \cdot 10^{-3}$ :	$2,9 \cdot 10^{-3}$ :

Tableau VI.3

Le bon accord obtenu entre les valeurs calculées et expérimentales, montre que (1) l'équilibre partiel est atteint dans les gaz brûlés à  $d = 8$  mm et (2) la méthode d'extrapolation à pression nulle combinée à une détection par résonance paramagnétique électronique permet de mesurer correctement les concentrations des espèces labiles H, O et OH telles qu'elles existent dans la flamme perturbée par le cône.

*$\beta$  - Comparaison des profils de fractions molaires  
expérimentaux et simulés.*

La variation des profils de fraction molaire commence dès que le flux gazeux quitte le brûleur ; on est alors dans la zone de préchauffage de la flamme où la diffusion des espèces est importante, surtout à pression réduite. La zone de précombustion caractérisée par une pyrolyse et une oxydation partielle du méthanol s'étend approximativement jusqu'à 1 mm en avant du front de flamme pour les flammes stoechiométrique et pauvre et jusqu'à 1,5 mm dans le cas de la flamme riche qui est plus éloignée du brûleur que les autres. Ceci s'explique par la vitesse de diffusion de l'hydrogène moléculaire relativement grande par rapport à celle des autres gaz. En effet, lorsqu'on regarde la quantité d'hydrogène formé, la fraction molaire de  $H_2$  est de l'ordre de  $7 \cdot 10^{-2}$  dans la flamme riche alors qu'elle n'est que de environ  $1 \cdot 10^{-2}$  et  $1,5 \cdot 10^{-2}$  pour les deux autres flammes. Au delà de la zone de précombustion, vers le brûleur, s'étend une région froide, constituée de gaz frais encore non brûlés, qui n'est le siège d'aucune réaction.

Dans le front de flamme  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  et  $CO_2$  sont formés rapidement. C'est en effet la zone la plus réactive où la température croît brusquement à cause de l'oxydation de l'oxyde de carbone. A la limite chaude du front de flamme, on observe une diminution de l'hydrogène (que nous étudierons plus en détail au paragraphe 2- $\beta$ ) associée à la disparition quasi-totale du méthanol dans le cas des mélanges pauvre et stoechiométrique ainsi qu'un minimum relatif dans les profils d'hydrogène pour les flammes stoechiométrique et riche. A cet endroit, la fraction molaire de  $CO$  est maximale.

Dans la zone de postcombustion, la fraction molaire de  $CO$  diminue alors que  $CO_2$  est encore produit, ce qui indique que le système C-O s'équilibre lentement puisque pour toutes les flammes il ne semble atteint qu'à  $d \approx 8$  mm là où les fractions molaires de  $CO$  et  $CO_2$  sont constantes.

Nous n'avons pas observé de méthane dans les produits sauf en très faibles quantités pour les mélanges les plus riches. De même nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de formaldéhyde par chromatographie ; il est pourtant bien connu que les flammes de méthanol émettent le spectre de fluorescence du formaldéhyde, espèce qui a d'ailleurs été mise en évidence par Vandooren et Van Tiggelen (1979 et 1981), Olsson

et col. (1986) et par Taniguchi et Yoshida (1987). D'autre part les espèces labiles telles que  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{O}$ , bien que déjà détectées par spectrométrie de masse dans des flammes de méthanol (Vandooren et Van Tiggelen, 1981 ; Olsson et col., 1986 ; Taniguchi et col., 1987) n'ont pu être mesurées par Résonance Paramagnétique Electronique en phase gazeuse.

En ce qui concerne les résultats expérimentaux un bon accord est obtenu avec les travaux des autres auteurs qui utilisent des méthodes de mesure parfois différentes pour étudier le même type de flammes (Akrich et col., 1978 ; Vandooren et Van Tiggelen, 1981 ; Taniguchi, 1981 ; Taniguchi et Yoshida, 1987a, 1987b). La comparaison des espèces labiles n'est pas possible avec les travaux de Akrich et col., puisque ces auteurs ne mesurent pas les espèces H, O et OH. Au contraire avec les résultats de Taniguchi et Yoshida une bonne correspondance est quantitativement observée ; notamment le fait que dans toutes les flammes étudiées, les fractions molaires expérimentales de H et O diminuent après avoir atteint une valeur maximale alors que le radical hydroxyle OH reste stationnaire en postflamme.

Dans le cas des flammes pauvres ( $\phi < 0,90$ )  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2-\text{Ar}$  étudiées à plus basse pression (40 Torr) par Vandooren et Van Tiggelen, on constate que les radicaux H, O et OH apparaissent plus rapidement dans le front de flamme, résultat que nous retrouvons pour  $\phi = 0,82$ . On remarque également que ces espèces atteignent leurs fractions molaires maximales juste après le front de flamme quand la température est la plus grande, mais contrairement à nos résultats expérimentaux, la fraction molaire de OH diminue dans les gaz brûlés.

En général les prédictions du modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  les profils simulés et expérimentaux se correspondent bien, sauf en ce qui concerne la localisation des profils dans le cas de la flamme pauvre. Comme on le constate sur les figures VI-4 et VI-5, alors que les profils de CO,  $\text{CO}_2$ , H, O et OH sont en bon accord dans la zone de précombustion et le front de flamme, ils diffèrent dans les gaz brûlés à haute température : les fractions molaires de l'oxyde de carbone sont surestimées par le modèle tandis que pour les autres espèces elles restent sous-estimées, jusqu'à un facteur 3 dans le cas le plus défavorable de l'atome d'hydrogène. Ces différences ont des causes liées à la fois à la méthode expérimentale

utilisée et au modèle lui-même. En dehors des problèmes expérimentaux inhérents à notre méthode d'échantillonnage des flammes et décrits aux chapitres III et IV, les incertitudes liées aux données cinétiques du modèle peuvent être responsables des désaccords observés. La plupart des réactions impliquées dans le mécanisme ont un facteur d'incertitude voisin de 3 et même 4 ou 5 pour les réactions importantes du radical formyle  $\text{CHO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (18) et  $\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$  (22) et la réaction de décomposition du radical méthylhydroxyle  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$  (7). De plus certaines constantes de vitesse choisies qui n'ont pu être mesurées expérimentalement, ont été estimées tandis que d'autres ne sont validées qu'à basse température dans un domaine de température assez éloigné de celui des flammes. Plusieurs auteurs (Westbrook et Dryer, 1980 ; Dove et Warnatz, 1983 ; Olsson et col., 1986) ont montré l'importance des incertitudes liées à la détermination des constantes de vitesse notamment par leur effet sur la consommation du méthanol (réactions (4) et (6)), sur la ramification  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  (25) ou sur la transformation d'autres radicaux en atomes d'hydrogène (réactions (7) et (18)). De plus toutes ces réactions jouent un rôle important sur l'évolution de l'atome d'hydrogène, espèce pour laquelle le désaccord expérience-modèle est le plus important. Les fractions molaires des espèces réactives telles que H, O et OH sont beaucoup plus sensibles à de faibles variations des constantes de vitesse que ne le sont celles des produits majoritaires stables ce qui peut expliquer les différences plus importantes observées dans ce cas et notamment en ce qui concerne la localisation de la flamme pauvre. Les profils simulés sont beaucoup plus étalés le long de la zone réactionnelle et sont décalés d'environ 0,2 mm pour  $\phi = 0,82$ . Warnatz (1981), Dove et Warnatz (1983), Olsson et col. (1986) mentionnent le rôle important joué par les réactions du radical CHO, particulièrement sa décomposition, sur la position de la flamme de méthanol. Malheureusement à l'heure actuelle à notre connaissance, aucune mesure directe de la constante de vitesse de la réaction  $\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  n'a pu être faite. Généralement ses paramètres cinétiques sont ajustés ou calculés en fonction de ceux de la réaction inverse  $\text{H} + \text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CHO} + \text{M}$  et de sa constante d'équilibre ; c'est pour ces raisons que son facteur d'incertitude est important (5).

Les propriétés de la flamme simulée sont aussi très sensibles aux données thermodynamiques (Martin et col., 1989) et de transport

(Tsatsaronis, 1978) introduites dans le modèle. Tsatsaronis (1978) a étudié l'influence des coefficients de diffusion binaire  $D_{jk}$  sur un modèle de flamme de méthane stoechiométrique. La multiplication de tous les  $D_{jk}$  par un facteur 2 crée une variation des positions relatives des différents profils et une diminution substantielle des concentrations maximales des intermédiaires réactionnels notamment dans le front de flamme d'où l'importance d'une détermination relativement précise de l'ensemble des données thermochimiques introduites dans le modèle.

#### *γ - Comparaison avec d'autres mécanismes.*

Afin d'évaluer seulement l'influence de la cinétique sur la description de la flamme, il est intéressant de comparer les résultats simulés obtenus en utilisant d'autres mécanismes déjà proposés pour la combustion du méthanol. Dans le cas de la flamme stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ), nous avons comparé les profils de fraction molaire simulés obtenus en utilisant (1) notre modèle, (2) une version du mécanisme de Dove et Warnatz (Tableau VI.4) révisée et mise à jour (Warnatz, 1984a ; Pauwels et col., 1989) et (3) le schéma réactionnel initial (Tableau I.3) proposé par Westbrook et Dryer (1979, 1980). Pour chaque espèce mise en jeu dans le modèle nous avons utilisé les mêmes bases de données thermodynamiques (Kee et col., 1987) et de transport (Kee et col., 1983 et 1986).

#### *- Espèces majoritaires.*

Les profils obtenus avec les mécanismes de Dove-Warnatz et de Westbrook-Dryer sont comparés avec les résultats expérimentaux et reportés sur la figure VI-7. Tandis que la localisation des profils simulés et expérimentaux est la même lorsqu'on utilise notre modèle et le mécanisme de Dove-Warnatz, les calculs effectués avec le mécanisme de Westbrook-Dryer montrent un important décalage qui peut atteindre 3 mm vers les gaz brûlés dans le cas des espèces H, O et OH. Ce désaccord s'explique par le choix des constantes de vitesse des réactions  $\text{CHO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (18) et  $\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$  (22) qui jouent un rôle très important sur la position des profils simulés. En effet les constantes de vitesse utilisées par Westbrook et Dryer pour les réactions (18) et (22) sont trop faibles et ont des valeurs situées en dehors de leur domaine d'incertitude : leurs paramètres cinétiques ont été largement ajustés par les auteurs, comme bien d'autres

Mécanisme d'oxydation du méthanol, proposé par Dove-Warnatz (1983)  
 et mis à jour par Pauwels et col. (1989)

	Réaction	A	n	E
1	H + O <sub>2</sub> → O + OH	1.2E17	-0.91	16531
2	O + OH → H + O <sub>2</sub>	1.8E13	0	0
3	O + H <sub>2</sub> → OH + H	1.5E7	2	7560
4	H + OH → O + H <sub>2</sub>	6.7E6	2	5574
5	OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	1.0E8	1.6	3301
6	H + H <sub>2</sub> O → OH + H <sub>2</sub>	4.6E8	1.6	18588
7	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	1.48E9	1.14	0
8	H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	1.5E10	1.14	17272
9	H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	1.6E15	0	-1000
10	H + HO <sub>2</sub> → OH + OH	1.5E14	0	1004
11	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.5E13	0	694
12	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.0E13	0	0
13	OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	2.0E13	0	0
14	CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	4.4E6	1.5	-742
15	CO <sub>2</sub> + H → CO + OH	1.6E14	0	26340
16	CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.31E12	0	19426
17	CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	4.0E13	0	6100
18	CH <sub>3</sub> OH + O → CH <sub>2</sub> OH + OH	1.0E13	0	4689
19	CH <sub>3</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	1.0E13	0	1700
20	CH <sub>2</sub> OH + H → H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	3.0E13	0	0
21	CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	1.0E13	0	7177
22	CH <sub>2</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	1.0E14	0	25120
23	CH <sub>2</sub> O + H → CHO + H <sub>2</sub>	2.5E13	0	3995
24	CH <sub>2</sub> O + O → CHO + OH	3.5E13	0	3517
25	CH <sub>2</sub> O + OH → CHO + H <sub>2</sub> O	3.0E13	0	1196
26	CHO + H → CO + H <sub>2</sub>	2.0E14	0	0
27	CHO + OH → CO + H <sub>2</sub> O	5.0E13	0	0
28	CHO + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub>	3.0E12	0	0
29	CHO + M → CO + H + M	2.5E14	0	16818
30	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → CHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.0E11	0	8000
31	CHO + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.0E14	0	3000
32	CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → CHO + HO <sub>2</sub>	2.0E18	-0.75	48397
33	OH + OH + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M	1.3E22	-2	0
34	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.0E12	0	0
35	H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	7.3E11	0	18684
36	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.7E12	0	3756
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> O + OH	1.0E13	0	3588
38	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O → HO <sub>2</sub> + OH	2.8E13	0	6411
39	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	7.0E12	0	1435
40	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M	1.2E17	0	45454

Constantes de vitesse en cm<sup>3</sup>-mol-s-cal, k = AT<sup>n</sup> exp(-E/RT), M = H<sub>2</sub>.

Tableau VI.4

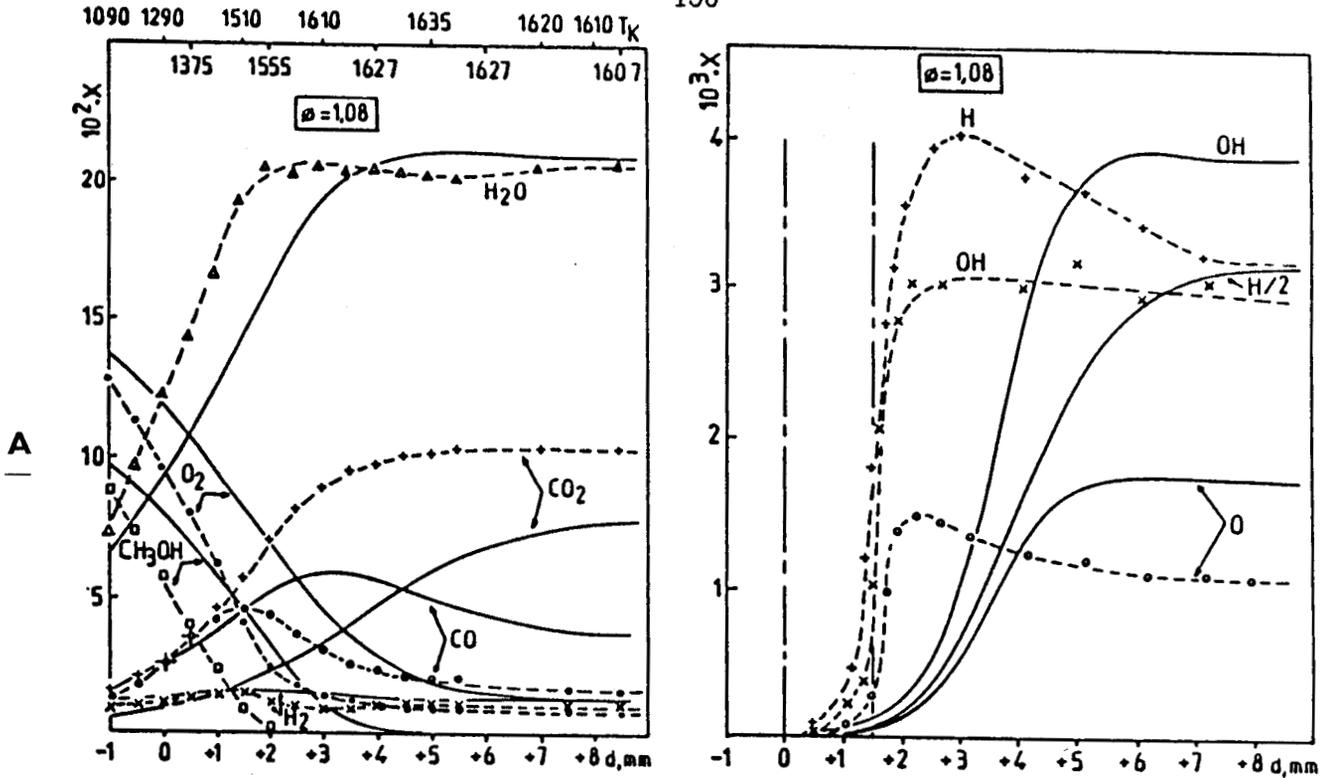


Figure VI-7a

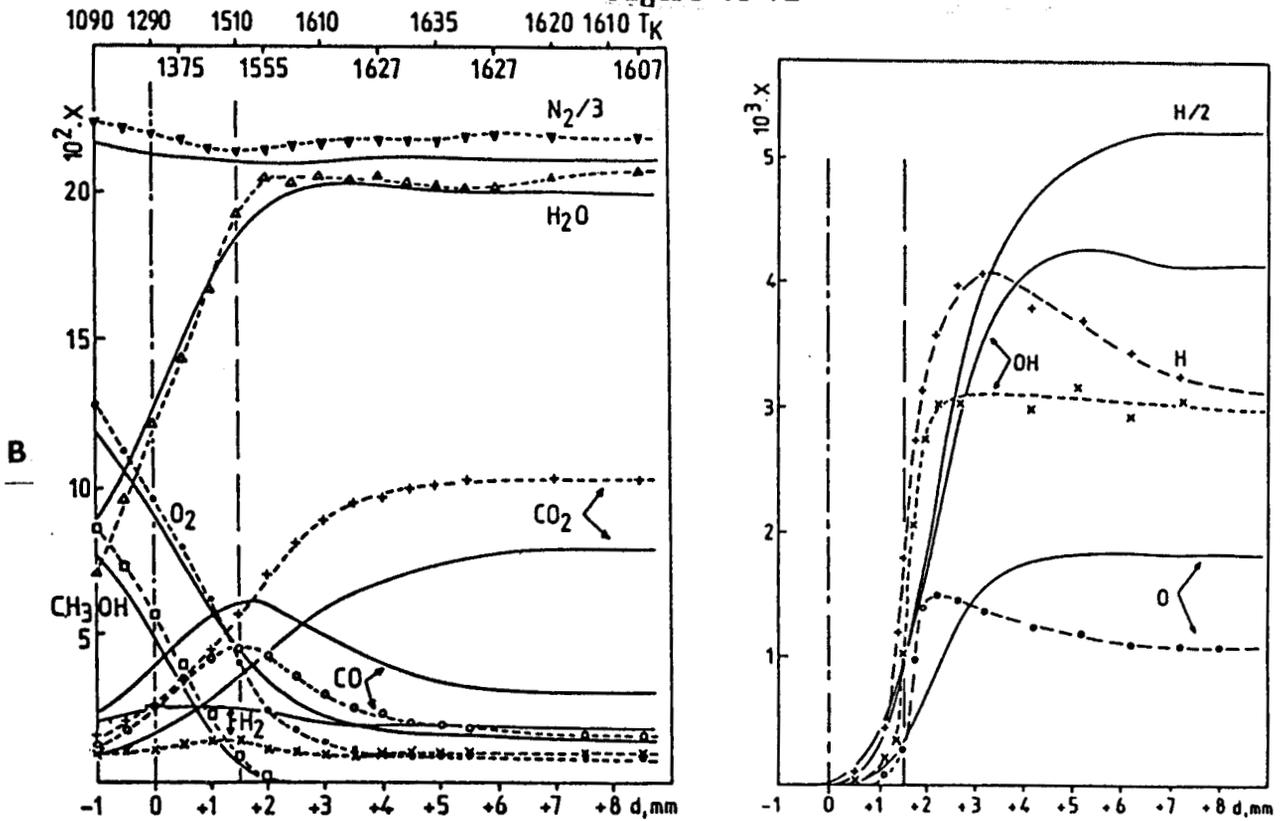


Figure VI-7b

Figure VI-7 : Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) avec ceux obtenus par modélisation (traits pleins) en utilisant les mécanismes de Westbrook-Dryer (a) et de Dove-Varnatz (b) dans le cas d'une flamme  $CH_3OH$ -Air stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ).

réactions d'ailleurs, pour faire correspondre des résultats expérimentaux et simulés obtenus en réacteur turbulent dans le cas de l'oxydation du méthane et de l'oxyde de carbone dans la zone de température 1100K-1400K ; ce sont ces paramètres qui ont ensuite été utilisés pour étudier l'oxydation du méthanol.

Globalement les résultats expérimentaux présentent le meilleur agrément, sauf en ce qui concerne l'atome d'hydrogène, avec notre modèle et avec le mécanisme révisé proposé par Dove et Warnatz. Dans les gaz brûlés, pour la réaction de ramification, la plus importante à haute température,  $H + O_2 = O + OH$ , la constante d'équilibre calculée à partir des données thermodynamiques diffère approximativement d'un facteur 2 (à 1610K) de la valeur calculée à partir du rapport des constantes de vitesse directe et inverse utilisées dans le mécanisme de Dove-Warnatz. L'équilibre dans les gaz brûlés n'est donc pas vérifié et c'est ce qui explique la différence importante observée pour l'atome d'hydrogène dans le cas du schéma de Dove-Warnatz.

- Espèces minoritaires non détectées.

Pour les espèces, telles que  $CH_3O$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2O$ ,  $CHO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $HO_2$  et  $H_2O_2$ , qui n'ont pas été détectées expérimentalement mais dont les modèles prédisent l'évolution, les fractions molaires maximales calculées sont rassemblées dans le tableau VI.5. Les valeurs obtenues en utilisant les mécanismes de Westbrook-Dryer et Dove-Warnatz sont comparées avec celles prédites par notre modèle.

On constate que notre mécanisme prédit des maxims en relativement bon accord avec ceux calculés par les autres mécanismes. L'écart le plus important est observé dans le cas du radical méthylhydroxyle  $CH_2OH$  : la valeur calculée avec notre mécanisme est beaucoup plus faible (facteur 33 par rapport à Westbrook-Dryer). La réaction (8)  $CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$  est la réaction la plus sensible à l'évolution de  $CH_2OH$ .

Dans une flamme pauvre  $CH_3OH-O_2-H_2$ , Olsson et col. (1987) ont effectué une étude expérimentale et par simulation de l'espèce  $CH_2OH$ . Pour pouvoir faire correspondre les profils expérimentaux et simulés de  $CH_2OH$ , la constante de vitesse de la réaction (8) doit être ajustée et devenir 1,5 fois plus grande que celle déterminée expérimentalement par Vandooren et

Van Tiggelen ( $k_8 = 1.10^{14} \exp(-2520/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). On constate aussi que les constantes de vitesse utilisées par Westbrook-Dryer et Dove-Warnatz sont beaucoup trop faibles et différent respectivement d'un facteur 130 et 30 par rapport à celle utilisée dans notre modèle ce qui apporte une explication aux différences observées et justifie notre choix de la constante de vitesse de la réaction (8) déterminée expérimentalement par Vandooren et Van Tiggelen.

Espèce	Mécanisme d'oxydation du méthanol		
	Westbrook-Dryer	Dove-Warnatz	Notre modèle
CH <sub>3</sub> O	$4,9 \cdot 10^{-5}$	*	$5,1 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>2</sub> OH	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>2</sub> O	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$
CHO	$12 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>4</sub>	$3,6 \cdot 10^{-4}$	*	$2,3 \cdot 10^{-4}$
CH <sub>3</sub>	$3,5 \cdot 10^{-4}$	*	$5,1 \cdot 10^{-5}$
HO <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$

Fractions molaires maximales calculées des espèces CH<sub>3</sub>O, CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, CHO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dans le cas d'un flamme stoechiométrique CH<sub>3</sub>OH-Air ( $\phi = 1,08$ ). \*: ces espèces n'existent pas dans le mécanisme de Dove-Warnatz

Tableau VI.5

*$\delta$  - Influence du facteur de richesse.*

La figure VI-6 montre que notre modèle reproduit bien l'évolution expérimentale des fractions molaires maximales des espèces détectées en fonction de la richesse de la flamme. Les espèces O, OH et CO<sub>2</sub> passent par un maximum dans les conditions stoechiométriques alors que l'atome d'hydrogène l'atteint pour une richesse plus grande voisine de 1,3. Pour des richesses supérieures à 1,3, l'atome d'hydrogène conserve une concentration importante et joue encore un rôle non négligeable sur la structure de la flamme. Au contraire CO, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O augmentent avec le facteur de richesse.

Ces évolutions sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement à pression plus élevée ( $P = 1 \text{ atm.}$ ) sur le même type de flamme (Taniguchi et col., 1987a) et par modélisation de flammes  $\text{CH}_3\text{OH-Air}$  (Westbrook et Dryer, 1980), de méthane ou d'hydrocarbures (Tsatsaronis, 1978) étudiées entre 0,1 et 10 atmosphères.

Les différents résultats obtenus sur l'influence de la richesse de la flamme mettent en évidence (1) l'importance de plus en plus grande de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ , (2) un effet marqué sur la distribution des espèces  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  et (3) la faible dépendance des maximums avec la pression.

### c) - Vitesses globales d'évolution des espèces $R_k(z)$ .

Généralement la validation d'un mécanisme chimique repose uniquement, comme nous venons de le faire, sur la comparaison des profils de concentrations expérimentaux et simulés. Lorsque l'accord entre l'expérience et la modélisation est satisfaisant, une nouvelle approche consiste à comparer les vitesses globales d'évolution  $R_k(z)$  expérimentales (obtenues par traitement numérique de la flamme, avec CALFLA par exemple) avec celles calculées à partir des profils simulés (avec PREMIX) en écrivant que  $R_k(z)$  est égale à la somme des vitesses de formation ( $W_k^f$ ) diminuée de celle des vitesses de disparition ( $W_k^d$ ) de l'espèce envisagée. Cette méthode supplémentaire de validation est importante car généralement les conclusions qui peuvent être déduites du calcul des vitesses sont différentes de celles obtenues en ne considérant que les fractions molaires.

De plus le calcul des vitesses globales d'évolution des espèces permet de valider simultanément la méthode expérimentale et les techniques numériques de calcul utilisées pour y accéder, notamment par le contrôle de la conservation de la matière.

Nous décrirons également la façon d'aboutir aux paramètres cinétiques des réactions élémentaires impliquées dans la combustion du méthanol et en particulier le calcul de la constante de vitesse de la réaction de ramification  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  prépondérante dans les gaz brûlés.

*$\alpha$  - Tests de calcul des vitesses globales et bilans matière.*

Les différentes relations envisagées au chapitre V, concernant la validité de nos données expérimentales et du code de calcul CALFLA développé pour les analyser, ont été calculées pour l'ensemble des flammes étudiées.

- Le test de calcul des dérivées conduit à la relation

$\sum_k dX_k(z)/dz < 2 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1}$ , quelle que soit la position  $z$  dans la flamme.

- Le test correspondant au transport de masse par diffusion doit être vérifié par l'expression.

$$\frac{P}{RT} \sum_k X_k(z) M_k(z) V_k(z) = 0$$

Sa vérification est principalement liée au terme de correction  $V_c$  de la vitesse de diffusion  $V_k$ . Cependant comme ce test implique à la fois les fractions molaires expérimentales, leurs dérivées, la température et les coefficients de transport qui en dépendent, sa valeur absolue inférieure à  $10^{-13}$  est totalement satisfaisante.

- L'expression relative aux fractions de flux massique  $G_k(z)$

$$\sum_k G_k(z) = 1$$

est parfaitement vérifiée dans nos flammes.

- Le quatrième test, le plus important, concerne la conservation des espèces atomiques. En terme de flux, il s'exprime par la relation

$$\frac{d}{dz} (\sum_k \nu_{k,j} \cdot G_k / M_k) = 0 \text{ dans laquelle l'expression } \sum_k \nu_{k,j} \cdot G_k / M_k \text{ doit}$$

être égale, en chaque position de la flamme, à sa valeur dans le mélange initial. Le pourcentage de déviation par rapport au mélange initial est représenté sur la figure VI-8 dans le cas des flammes pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ) pour chacun des éléments carbone, hydrogène et oxygène. La déviation de ces courbes de conservation traduit l'erreur relative effectuée au cours du calcul des  $R_k(z)$ .

Les courbes de conservation des 3 espèces atomiques montrent que l'erreur qui affecte  $R_k(z)$  est importante jusqu'à la position  $d \approx 3\text{mm}$  pour chacune des flammes. En effet dans les gaz frais, où la diffusion est prépondérante, les déviations sont les plus importantes (notamment dans le cas de la flamme pauvre) : elles s'expliquent par l'incertitude liée aux résultats

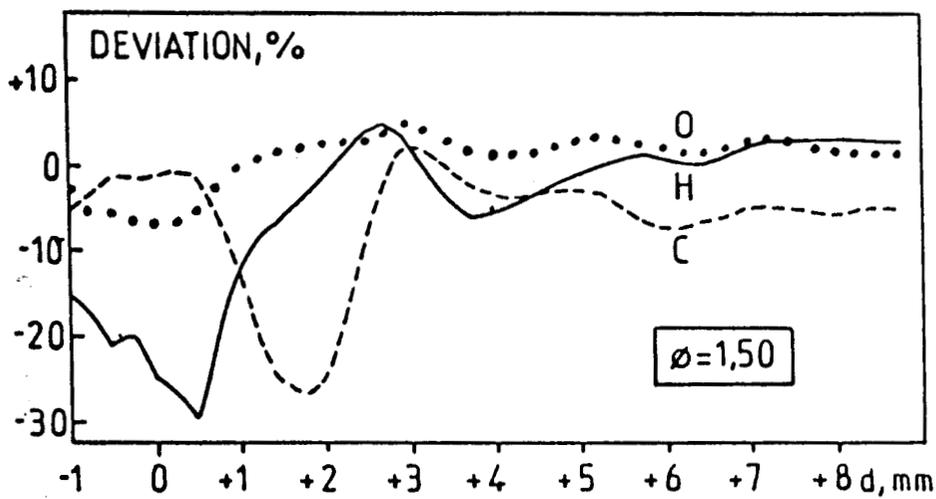
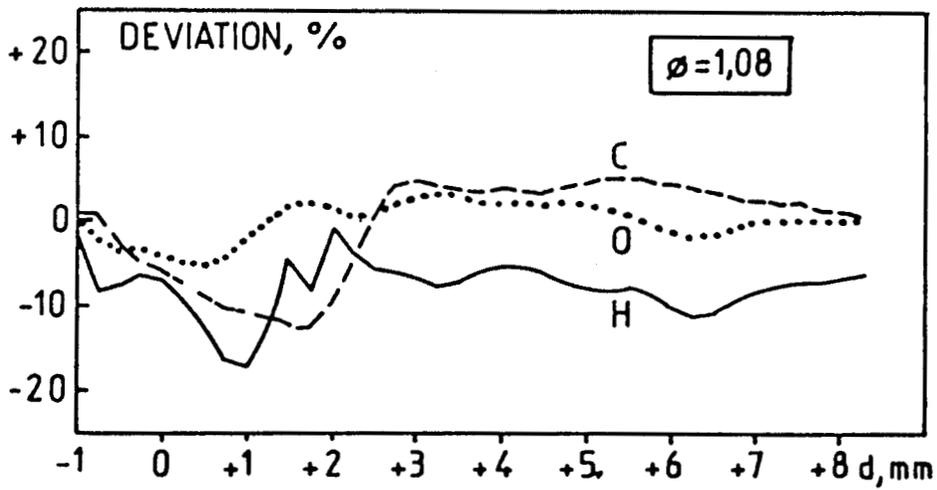
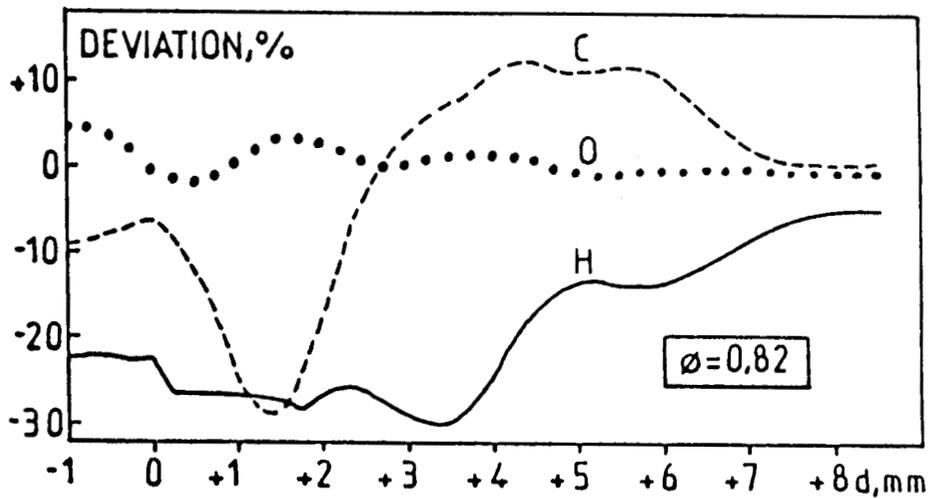


Figure VI-8 : Courbes de conservation des espèces atomiques C, H, O dans le cas des flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

expérimentaux et aux méthodes numériques utilisées pour les analyser mais aussi à l'imprécision du calcul des données de transport en particulier dans le cas de l'hydrogène qui diffuse le plus. Alors que les bilans sont les meilleurs pour l'oxygène, la déviation est la plus importante pour l'élément hydrogène. Par contre dans les gaz brûlés, là où la température reste pratiquement constante et les concentrations des espèces sont stationnaires, les bilans sont très satisfaisants.

Le bilan matière peut également s'exprimer en termes de vitesses globales. On constate alors que les relations de conservation

$$R_{CO_2}(z) + R_{CH_3OH}(z) + R_{CO}(z) = 0$$

$$2R_{O_2}(z) + R_{H_2O}(z) + R_{CH_3OH}(z) + R_{CO}(z) + 2R_{CO_2}(z) + R_O(z) + R_{OH}(z) = 0$$

$$2R_{H_2}(z) + 2R_{H_2O}(z) + 4R_{CH_3OH}(z) + R_H(z) + R_{OH}(z) = 0$$

sont toutes les trois vérifiées, à 10% près, pour chaque position  $z$  dans les différentes flammes étudiées.

Ces bilans sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs tels que Fristrom et Westenberg (1965) ou Papp et col. (1975), Biordi et col. (1977), Safieh et col. (1982) dans le cas de l'étude de flammes  $CH_4-O_2-Ar$  ou  $CO_2-H_2-O_2-Ar$  éventuellement dopées par  $CF_3Br$ .

#### *$\beta$ - Calcul de la constante de vitesse de la réaction*



Pour déterminer une constante de vitesse particulière à partir des vitesses globales  $R_k(z)$  toutes les réactions associées à l'espèce  $k$  doivent être identifiées. S'il y a  $n$  réactions contribuant à  $R_k(z)$  déterminée dans une flamme, les valeurs de la littérature des  $(n-1)$  constantes de vitesse doivent être utilisées pour évaluer la contribution à  $R_k(z)$  des  $n$  réactions moins une. La constante de vitesse de cette dernière peut alors être évaluée.

D'une autre façon, la microstructure de  $n$  flammes de richesse et/ou de pression différentes pourrait être déterminée. Ainsi  $n$  équations explicites de la forme  $R_k(z) = \sum_k W_k^f(z) - \sum_k W_k^r(z)$  pourraient être résolues simultanément pour les  $n$  coefficients des vitesses de réactions élémentaires. Comme les vitesses globales peuvent être déterminées en chaque point de la flamme et comme chaque point peut être associé à une température, les constantes de vitesse peuvent être déterminées en

fonction de la température à condition que toutes les espèces mises en jeu dans les réactions soient présentes partout dans la flamme.

Cependant il est rarement possible d'accéder à l'ensemble des vitesses globales ; même l'utilisation de techniques d'analyse performantes telle que la spectrométrie de masse en ce qui concerne le nombre d'espèces détectées, ne le permet pas. Ceci est particulièrement vrai dans notre situation où seulement 10 espèces ont pu être détectées.

Il est aussi possible de se placer en un endroit de la flamme là où des réactions peuvent être supposées négligeables par rapport à d'autres. Par exemple, on considère généralement que la réaction de ramification  $H + O_2 \rightarrow O + OH$  (25) est la seule qui contrôle l'évolution de la fraction molaire de l'oxygène moléculaire  $O_2$  dans les gaz brûlés. Sa vitesse globale d'évolution  $R_{O_2}(z)$  observée peut alors être donnée simplement par la relation

$$R_{O_2}(z) = k_{-25}[O][OH] - k_{25}[H][O_2]$$

La connaissance de la constante d'équilibre  $K_{25}(z)$  permet d'évaluer  $k_{-25}$  en fonction de  $k_{25}$ .

L'expression de  $R_{O_2}(z)$  devient alors

$$R_{O_2}(z) = R_{O_2} = \left[ \frac{P}{RT} \right]^2 k_{25} \left[ \frac{X_O X_{OH}}{K_{25}} - X_H X_{O_2} \right] \quad (6.1)$$

En utilisant la valeur de la constante d'équilibre  $K_{25}$  calculée par la thermodynamique, les fractions molaires expérimentales des espèces H, O, OH et  $O_2$  et la valeur de la vitesse globale d'évolution de  $O_2$  (calculée par CALFLA), il devient possible de déterminer  $k_{25}$  à la température des gaz brûlés.

Dans le cas de la flamme stoechiométrique, à partir de  $d = 3,5$  mm, quand la fraction molaire de  $O_2$  reste pratiquement stationnaire et la température varie peu ( $1630K < T < 1640K$ ) le calcul de  $k_{25}$  à partir de la relation (6.1).

$$k_{25} = - \left[ \frac{RT}{P} \right]^2 R_{O_2} / [(X_H X_{O_2} - (X_O X_{OH} / K_{25})]$$

conduit à la valeur moyenne

$$k_{25} = 1,04 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle calculée à 1635K à partir de la constante de vitesse recommandée choisie dans le mécanisme

$$k_{25} = 1,12 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Cependant étant donné le haut degré de complexité des calculs à effectuer pour tenir compte de la conduction, de la diffusion et de la chimie de la flamme, il est très difficile d'évaluer a priori la précision des paramètres cinétiques déterminés en utilisant ces méthodes. Quelques études ont été entreprises pour évaluer les erreurs possibles liées aux techniques mathématiques de calcul (lissage, calcul des dérivées,...) et aux problèmes de superposition des profils de température et de fraction molaire (Biordi et col., 1976 ; Biordi, 1977 ; Seery et Zabielski, 1989). On aboutit à la conclusion que l'incertitude sur les constantes de vitesse déterminées est généralement inférieure aux erreurs dues à la mesure des concentrations des radicaux, bien que les résultats dépendent du type de réaction étudiée (notamment de son énergie d'activation) et du domaine de température dans lequel l'étude est faite : si l'énergie d'activation de la réaction étudiée est faible, l'erreur sera d'autant plus grande que la réaction inverse jouera un rôle plus important. Biordi et col. ont montré que les erreurs pouvaient atteindre respectivement 20% et 30% pour des réactions relativement bien connues comme  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  (énergie d'activation moyenne) et  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  (faible énergie d'activation) et qui en général n'entrent pas en compétition avec d'autres réactions. Dans le cas du méthane pour la réaction  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ , dont la mesure des paramètres cinétiques dans la zone de température 1500K - 1700K dépend de ceux de réactions compétitives telles que  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ , l'incertitude relative peut dépasser 40%. Lorsqu'on utilise la spectrométrie de masse, un problème supplémentaire vient s'ajouter puisque la fragmentation des espèces peut dépendre de la température et compliquer la mesure des fractions molaires des radicaux.

Vandooren et Van Tiggelen (1979, 1981) ont déterminé, par ces méthodes, les constantes de vitesse des réactions, prépondérantes dans le front de flamme,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$  (4) et  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (2) dans le cas de flammes pauvres  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2-\text{Ar}$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2-\text{H}_2$ . Pour la réaction (4) les deux méthodes de calcul utilisées, basées sur les vitesses globales  $R_{\text{CO}}$ ,  $R_{\text{H}_2}$  et  $R_{\text{H}}$  ou sur des approximations consistant à négliger les réactions de recombinaison des radicaux H, O et OH et la décomposition de  $\text{CH}_2\text{OH}$  et CHO dans le front de flamme, conduisent à une expression d'Arrhénius

$$k_4 = 3,4 \cdot 10^{13} \exp(-2600/T) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

en bon accord avec la valeur moyenne recommandée par le National Bureau of Standards :

$$k_4 = 2,12 \cdot 10^7 \cdot T^{2,1} \cdot \exp(-2450/T) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

si on admet un facteur d'incertitude 3 à 2000K. A l'heure actuelle aucune détermination directe n'a pu être faite pour la constante de vitesse de la réaction (4) à cause de la discrimination impossible à faire entre les espèces  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  ; généralement on admet que le processus conduisant à la formation de  $\text{CH}_2\text{OH}$  est prépondérant (4 fois plus rapide).

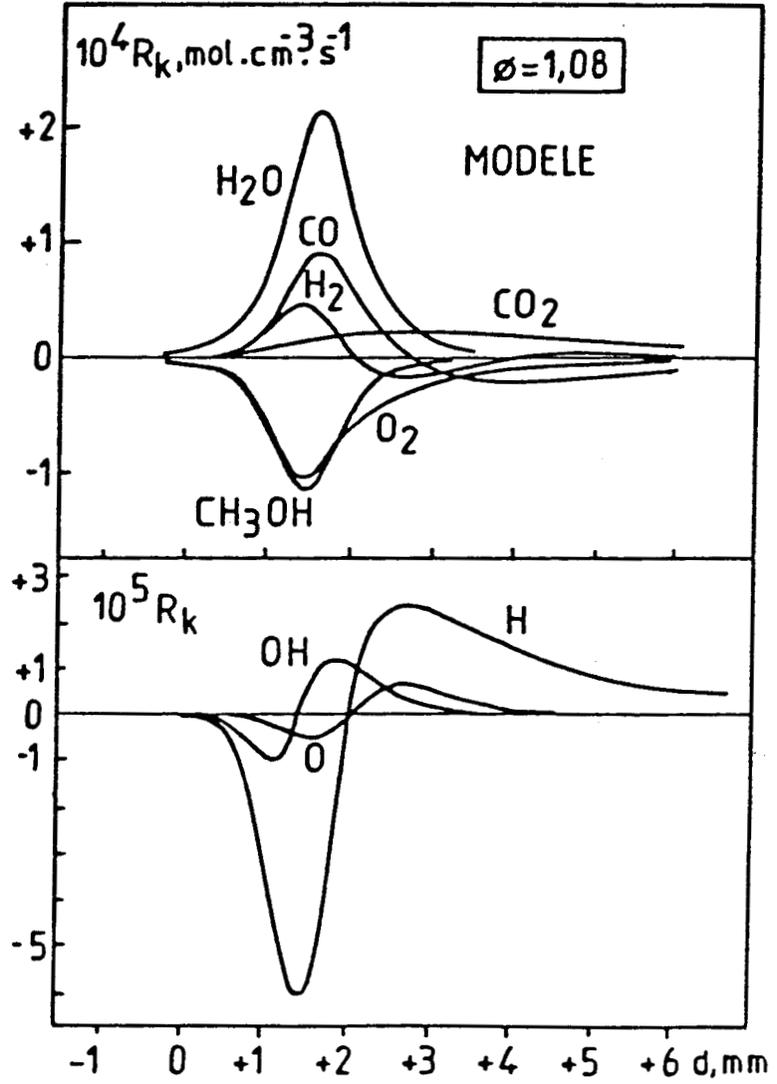
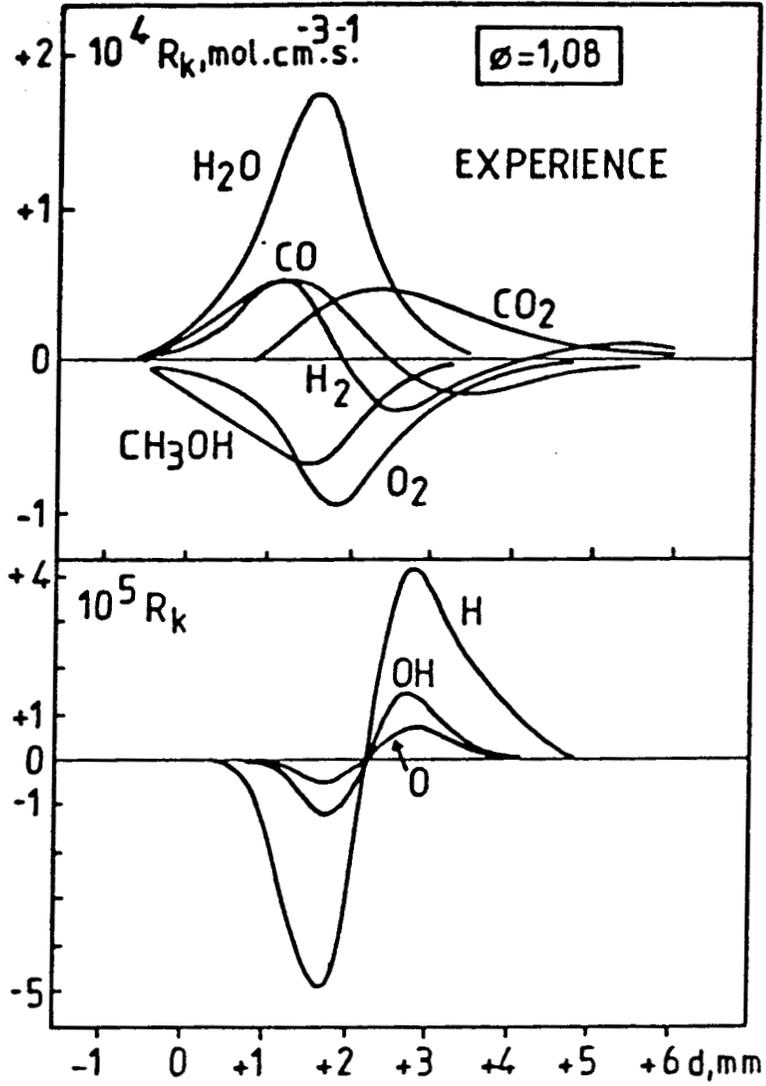
Dans notre cas la détermination de ces constantes de vitesse est impossible dans la zone du front de flamme, la plus réactive et la plus intéressante de la flamme, puisque les radicaux H, O ou OH n'apparaissent que lorsque le méthanol est pratiquement totalement consommé. Dans ces conditions et pour toutes les raisons mentionnées précédemment nous préférons exploiter les vitesses globales d'évolution des espèces expérimentales (calculées par CALFLA) en les comparant avec celles calculées à partir des profils simulés et du mécanisme réduit postulé a priori. Lorsque l'accord est acceptable, il devient alors possible d'étudier, pour chaque espèce mise en jeu dans le mécanisme, l'importance des différentes réactions élémentaires et d'en dégager les chemins réactionnels prépondérants, notamment en fonction de la richesse de la flamme.

#### *$\gamma$ - Comparaison des vitesses globales d'évolution expérimentales et simulées.*

Les vitesses globales d'évolution  $R_k(z)$  expérimentales (calculées par CALFLA) et simulées (par PREMIX) des espèces  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , H, O et OH sont présentées sur la figure VI-9 dans le cas de la flamme stoechiométrique. Les vitesses maximales sont comparées dans le tableau VI.6 pour chacune des richesses de flamme.

Les conclusions qui peuvent être déduites des vitesses globales sont différentes de celles obtenues en ne considérant que les fractions molaires. Cette distinction est importante car généralement les mécanismes réactionnels sont établis de manière à rendre compte des variations de concentrations observées à cause des effets conjugués de la diffusion et de la chimie de la flamme et par conséquent ne représentent pas les processus

Figure VI-9 : Comparaison des vitesses globales d'évolution expérimentales et simulées des espèces  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$  dans le cas de la flamme stoechiométrique.



Influence du facteur de richesse

	$10^4 \cdot R_{CH_3OH}$		$10^4 \cdot R_{O_2}$		$10^4 \cdot R_{CO}$	
$\phi$	expérience	modèle	expérience	modèle	expérience	modèle
0,82	-0,37	-0,60	-0,56	-0,64	+0,37	+0,56
1,08	-0,70	-1,19	-0,97	-1,10	+0,52	+0,94
1,50	-0,68	-1,03	-0,64	-0,78	+0,53	+0,74

	$10^4 \cdot R_{CO_2}$		$10^4 \cdot R_{H_2}$		$10^4 \cdot R_{H_2O}$	
$\phi$	expérience	modèle	expérience	modèle	expérience	modèle
0,82	+0,32	+0,19	+0,16	+0,17	+0,79	+1,28
1,08	+0,46	+0,23	+0,48	+0,44	+1,70	+2,10
1,50	+0,33	+0,10	+0,66	+0,49	+1,60	+1,50

	$10^5 \cdot R_{H_2}$		$10^6 \cdot R_O$		$10^6 \cdot R_{OH}$	
$\phi$	expérience	modèle	expérience	modèle	expérience	modèle
0,82	+1,90	+1,20	+3,10	+6,90	+2,80	+10,00
1,08	+4,10	+2,20	+7,50	+6,40	+15,0	+12,0
1,50	+4,30	+1,30	+1,60	+0,72	+1,70	+3,90

Comparaison des vitesses globales d'évolution maximales expérimentales et simulées ( $R_k$  en  $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )

Tableau VI.6

qui interviennent avec exactitude. Le calcul des  $R_k(z)$  permet d'extraire la chimie de la flamme.

La vitesse globale de chaque espèce (Figure VI-9) ne commence à varier qu'à partir d'une position très proche du front de flamme. Si on compare ce résultat avec la variation des  $X_k(z)$  on remarque que ces dernières commencent à augmenter ou à diminuer bien avant le front de flamme. Ce décalage, par rapport à la flamme, des courbes  $R_k(z)$  et  $X_k(z)$  pour un même composé, traduit bien l'influence de la vitesse de diffusion. Ainsi les réactions qui consomment le méthanol commencent à intervenir à partir de  $d \approx 0$  alors qu'à cet endroit la fraction molaire du méthanol (Figure VI-4) a déjà été réduite de plus de la moitié de sa valeur initiale, presque exclusivement à cause de la diffusion des radicaux H, O et OH vers les gaz frais : dans cette zone les processus de transport de matière dominant et créent des variations importantes des concentrations et de la température.

Les courbes  $R_k(z)$  présentent toutes un extrémum correspondant au bord du front de flamme situé vers les gaz brûlés. Dans le front de flamme, les réactions sont rapides et les vitesses globales de  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}$  passent par un maximum à la limite chaude du front de flamme. Les réactions de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{O}_2$  créent les intermédiaires  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  et forment  $\text{H}_2\text{O}$ . Dans les gaz brûlés  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  disparaissent pour atteindre lentement un état d'équilibre avec  $\text{CO}_2$ .

Les courbes  $R_k(z)$  expérimentales et simulées ne font pas apparaître de différences importantes entre les trois flammes étudiées (Figure VI-9 et Tableau VI.6). Le rapport des vitesses de disparition de l'oxygène et du méthanol croît lorsque le mélange initial s'appauvrit en combustible. Les vitesses expérimentales et simulées, de disparition de  $\text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{O}_2$  et d'apparition de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  passent par un maximum pour la flamme stoechiométrique tandis que celle de  $\text{H}_2$  croît avec la richesse. Toutes les espèces étudiées montrent donc une réactivité maximale dans les conditions stoechiométriques sauf  $\text{H}_2$  qui présente une vitesse globale maximale pour  $\phi = 1,50$ .

Un seul désaccord apparaît dans le cas de l'oxygène atomique (Tableau VI.6) pour lequel le mécanisme prévoit une décroissance avec la richesse alors que  $R_O$  passe par un extrémum pour  $\phi = 1,08$ .

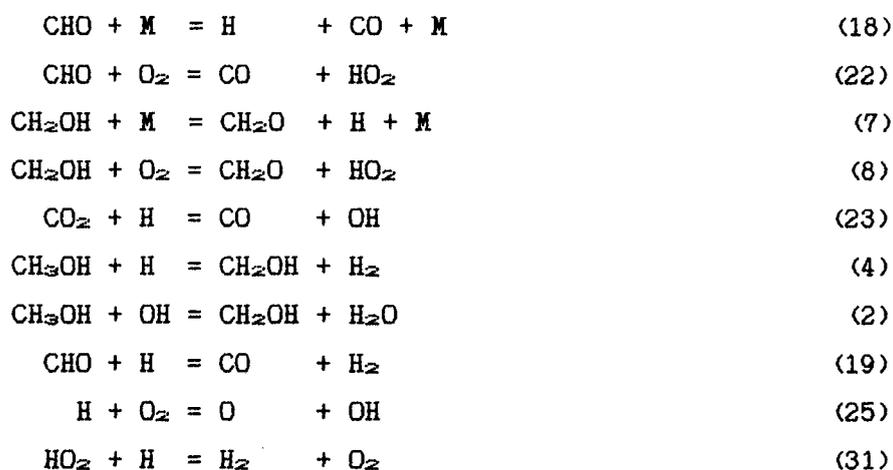
**d - Analyse chimique du mécanisme réduit proposé.**

Les vitesses des différentes réactions élémentaires mises en jeu dans le mécanisme chimique postulé et justifié par les méthodes d'analyse précédentes, varient à travers la flamme et ses différentes zones réactionnelles. Il est intéressant de spécifier le rôle de chacune d'elles si nous connaissons l'ensemble des profils de concentrations des espèces et particulièrement ceux des espèces intermédiaires minoritaires telles que CHO, CH<sub>2</sub>O et CH<sub>2</sub>OH qui jouent un rôle important dans le mécanisme proposé. Actuellement cette procédure est possible uniquement dans le cas de la flamme simulée avec un mécanisme chimique qui rende compte avec suffisamment de précision des caractéristiques principales de la flamme, c'est-à-dire dans notre cas des profils de fraction molaire et de vitesses globales d'évolution des espèces détectées expérimentalement. L'analyse chimique permet alors de mettre en évidence les chemins réactionnels principaux de ce mécanisme. Nous avons tout d'abord entrepris une analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre pour déterminer l'importance relative de chacune des réactions élémentaires selon la richesse de la flamme. Pour analyser les différents chemins réactionnels possibles, les vitesses globales d'évolution de chaque paire de réactions (vitesse directe diminuée de la vitesse inverse) ont été calculées pour les trois facteurs de richesse.

***α - Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.***

Nous avons calculé des coefficients de sensibilité S<sub>i</sub> (définis au chapitre V) de toutes les espèces mises en jeu dans le mécanisme. Pour chacune des espèces, les spectres de sensibilité obtenus pour les réactions les plus sensibles sont similaires.

L'évolution des coefficients de sensibilité S<sub>i</sub>, des espèces OH et CH<sub>2</sub>OH par rapport aux constantes de vitesse des différentes réactions du mécanisme est représentée à titre d'exemple sur la figure VI-10. Les dix réactions les plus sensibles sont, par ordre d'importance décroissante,



Pour les trois flammes les spectres de sensibilité sont équivalents. Cependant les valeurs des coefficients de sensibilité sont beaucoup plus grandes dans le cas de la flamme pauvre notamment pour les réactions (7), (8), (18), (22) et (23). Ces dernières réactions ont des facteurs d'incertitude (Tableau VI.1) voisins de 5 ; ces observations permettent d'expliquer le désaccord obtenu, pour  $\phi = 0,82$ , entre les profils de fraction molaire expérimentaux et simulés. Le décalage observé (environ 2,5 mm) paraît être lié à la grande sensibilité des réactions (18) et (22) du radical formyle lorsque la flamme s'appauvrit. Nous avons pu constater que la réaction de décomposition du radical formyle avait un effet important sur la localisation des flammes de méthanol. Dans le cas du mélange pauvre, lorsqu'on multiplie  $k_{18}$  par un facteur 3 (inférieur à son facteur d'incertitude) le décalage disparaît et les profils expérimentaux et simulés se superposent parfaitement. Cependant dans ces conditions on observe, dans les gaz brûlés, (1) de faibles différences pour les fractions molaires de  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , (2) un meilleur accord entre  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  mais (3) un désaccord beaucoup plus important dans le cas des espèces  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$ .

Ces résultats reflètent l'importance des espèces  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_2\text{OH}$  dans le mécanisme de combustion du méthanol (réactions (18), (22), (7) et (8)). Alors que  $\text{CH}_3\text{OH}$  est principalement consommé par réaction avec  $\text{OH}$  et  $\text{H}$  (réactions (2) et (4)) les réactions  $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$  (23) et  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  (25) constituent la voie principale d'oxydation de  $\text{CO}$ .

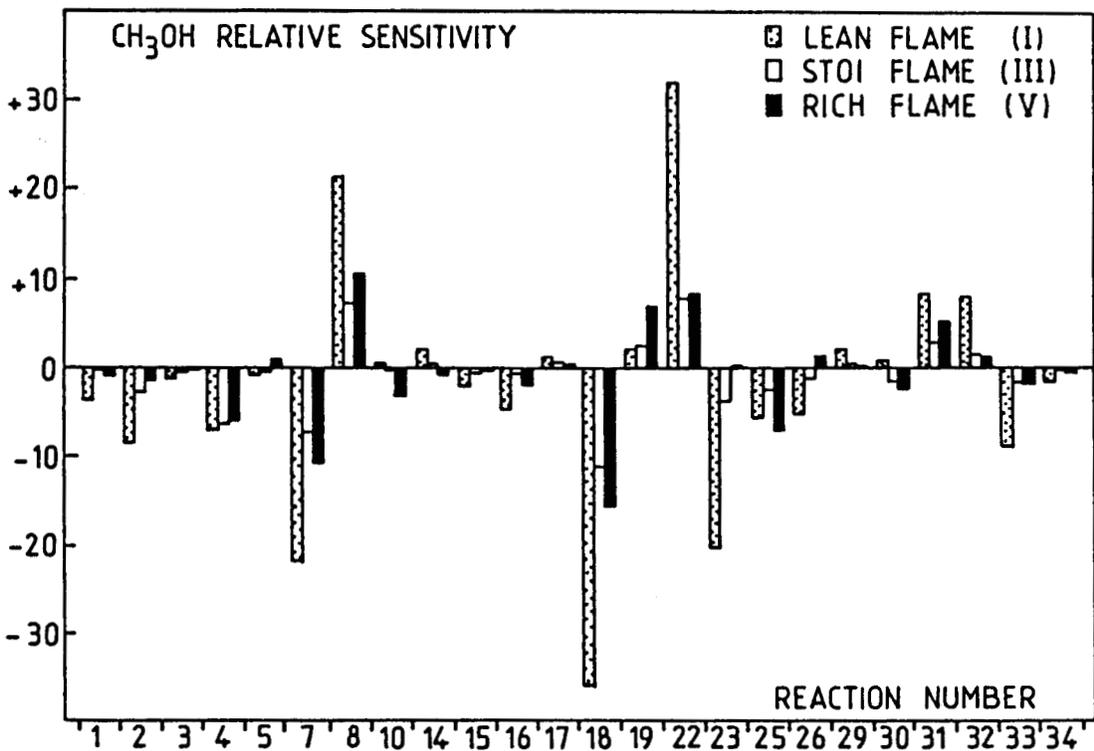
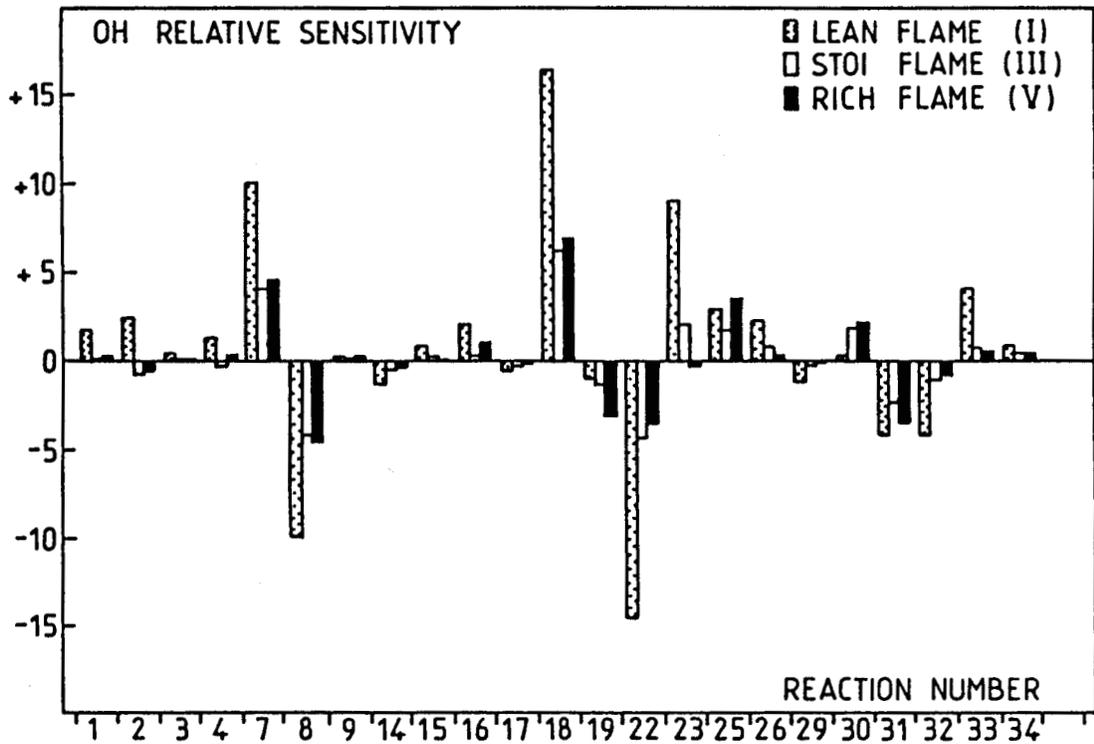


Figure VI-10 : Evolution avec la richesse des coefficients de sensibilité élémentaire de OH et CH<sub>3</sub>OH par rapport aux réactions les plus sensibles du mécanisme.

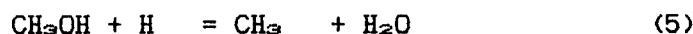
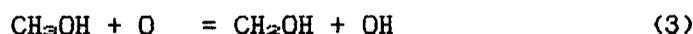
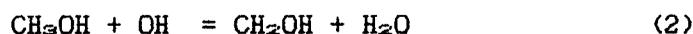
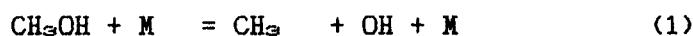
Des études de sensibilité élémentaire (Pauwels et col., 1989), globale (Olsson et col., 1986, 1987) ou sur la vitesse de flamme (Dove et Warnatz, 1983) ont conduit à des résultats équivalents en ce qui concerne les réactions les plus sensibles des mécanismes de Dove-Warnatz (1983) et de Westbrook et Dryer (1980).

*β - Analyse des chemins réactionnels.*

*- Réactions du méthanol.*

*(Figure VI-11 et Tableau VI.7)*

Le méthanol est consommé par décomposition thermique et par les réactions de propagation de chaîne avec les radicaux H, O, OH et HO<sub>2</sub> qui conduisent à la formation des radicaux méthyle et méthylhydroxyle.



Les vitesses de ces réactions, d'énergie d'activation relativement faible, passent toutes par leur valeur maximale à la limite chaude du front de flamme et mettent en jeu des radicaux qui diffusent à travers la flamme.

On constate (Figure VI-11) que les réactions (2) et (4) du méthanol avec H et OH sont largement prépondérantes et responsables d'au moins 94% de la consommation du méthanol quelle que soit la richesse de la flamme. La vitesse globale d'évolution peut alors s'écrire simplement :

$$R_{\text{CH}_3\text{OH}} = -k_2[\text{CH}_3\text{OH}][\text{OH}] - k_4[\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}]$$

Dans le cas de la flamme stoechiométrique ces deux réactions sont pratiquement d'égale importance (Tableau VI.7). Tandis que pour le mélange pauvre c'est l'attaque par le radical hydroxyle (2) qui prédomine (57% de la consommation totale), quand le facteur de richesse augmente la

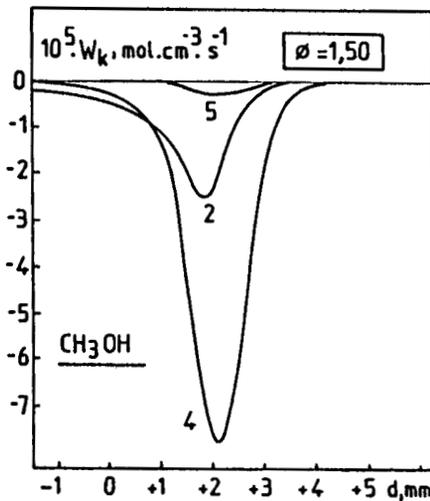
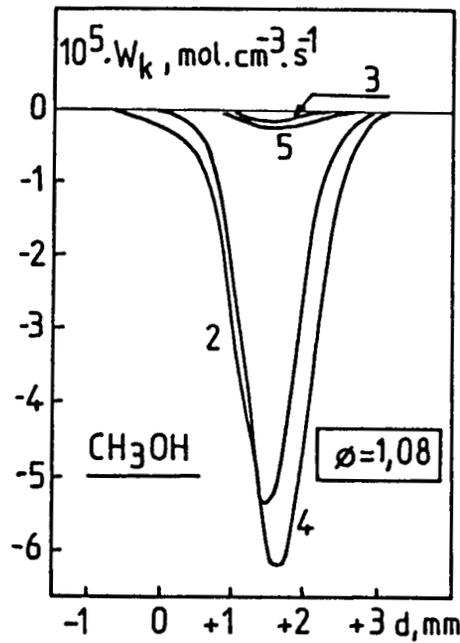
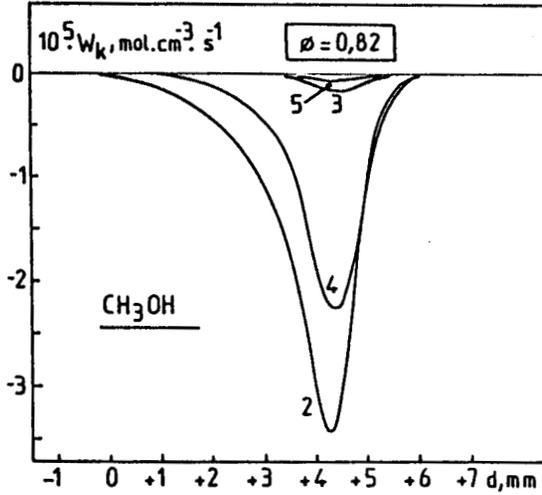


Figure VI-11 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la disparition de  $\text{CH}_3\text{OH}$  dans le cas des flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

Influence du facteur de richesse sur les vitesses de réactions  $W_k$

: Espèce : $R_k/R_{k=1.0}$ :		$W_k/R_k$					:		
: $\phi$ :							:		
: CH <sub>3</sub> OH :									
		k =	2	3	4	5	:		
: 0.82 :	: 0.51 :		0.57	0.04	0.37	0.02	:		
: 1.08 :	: 1 :		0.45	0.01	0.52	0.01	:		
: 1.50 :	: 0.86 :		0.24	-	0.74	0.02	:		
: O <sub>2</sub> :									
		k =	8	22	25	29	31	32	:
: 0.82 :	: 0.60 :	: 0.71	0.63	0.18	-0.12	-0.20	-0.16	:	
: 1.08 :	: 1 :	: 0.76	0.51	0.09	-0.04	-0.22	-0.10	:	
: 1.50 :	: 0.72 :	: 0.80	0.40	0.07	-	-0.20	-0.04	:	
: CO :									
		k =	18	19	22	23	24	:	
: 0.82 :	: 0.59 :	: 0.46	0.03	0.73	-0.32	-0.10	:		
: 1.08 :	: 1 :	: 0.50	0.05	0.58	-0.13	-0.04	:		
: 1.50 :	: 0.79 :	: 0.65	0.10	0.42	-0.08	-0.05	:		
: H <sub>2</sub> :									
		k =	4	19	26	27	31	:	
: 0.82 :	: 0.38 :	: 1.28	0.02	-0.07	-0.82	0.58	:		
: 1.08 :	: 1 :	: 1.40	0.08	-0.05	-0.97	0.53	:		
: 1.50 :	: 1.09 :	: 1.61	0.07	-0.04	-0.99	0.36	:		
: H <sub>2</sub> O :									
		k =	2	5	14	27	32	:	
: 0.82 :	: 0.60 :	: 0.25	-	0.49	0.16	0.10	:		
: 1.08 :	: 1 :	: 0.22	-	0.49	0.22	0.05	:		
: 1.50 :	: 0.72 :	: 0.14	0.02	0.51	0.31	0.02	:		

Comparaison des vitesses globales d'évolution maximales ( $R_k$ ) avec celles de la flamme stoechiométrique ( $R_{k=1.0}$ ) et contribution des vitesses des réactions ( $W_k$ ) à  $R_k$ .

Tableau VI.7

réaction (4) avec H prend plus d'importance et représente 74% de la vitesse de disparition de CH<sub>3</sub>OH pour φ = 1,50.

Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus par Vandooren et Van Tiggelen et pour lesquels les constantes de vitesse calculées des réactions élémentaires (2) CH<sub>3</sub>OH + OH → CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub>O [ k<sub>2</sub> = 4,8.10<sup>13</sup> exp(-4500/RT)] et (4) CH<sub>3</sub>OH + H → CH<sub>2</sub>OH + H<sub>2</sub> [ k<sub>4</sub> = 3,4.10<sup>13</sup> exp (-2600/RT)] conduisent à des vitesses qui représentent respectivement 70% et 30% de la vitesse de disparition de CH<sub>3</sub>OH dans des flammes plus appauvries en combustible (0,21 < φ < 0,89). En ce qui concerne la flamme stoechiométrique, l'analyse du mécanisme révisé de Dove et Warnatz (Pauwels et col., 1989) conduit aux mêmes conclusions.

*- Réactions de l'oxygène moléculaire.*

*(Figure VI-12 et Tableau VI.7)*

L'analyse des vitesses des réactions mettant en jeu O<sub>2</sub> montre que sa chimie est principalement contrôlée par les réactions.



dans lesquelles le radical hydroperoxyde HO<sub>2</sub> joue un rôle très important. Ainsi dans la zone de précombustion à la limite du front de flamme, à basse température la vitesse de la réaction de recombinaison de HO<sub>2</sub> (33) qui forme le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène moléculaire est aussi importante que celle de la réaction (8) de O<sub>2</sub> avec le radical méthylhydroxyle.

Pour toutes les flammes étudiées, la consommation de O<sub>2</sub> intervient dans le front de flamme par l'intermédiaire de réactions mettant en jeu HO<sub>2</sub> et exclusivement par un processus de ramification H + O<sub>2</sub> = O + OH (25) dans la zone de postcombustion. La figure VI-12 montre qu'initialement l'oxygène est consommé par les radicaux CH<sub>2</sub>OH et CHO suivant les réactions (8) et (22) qui produisent HO<sub>2</sub>. Dans le cas de la

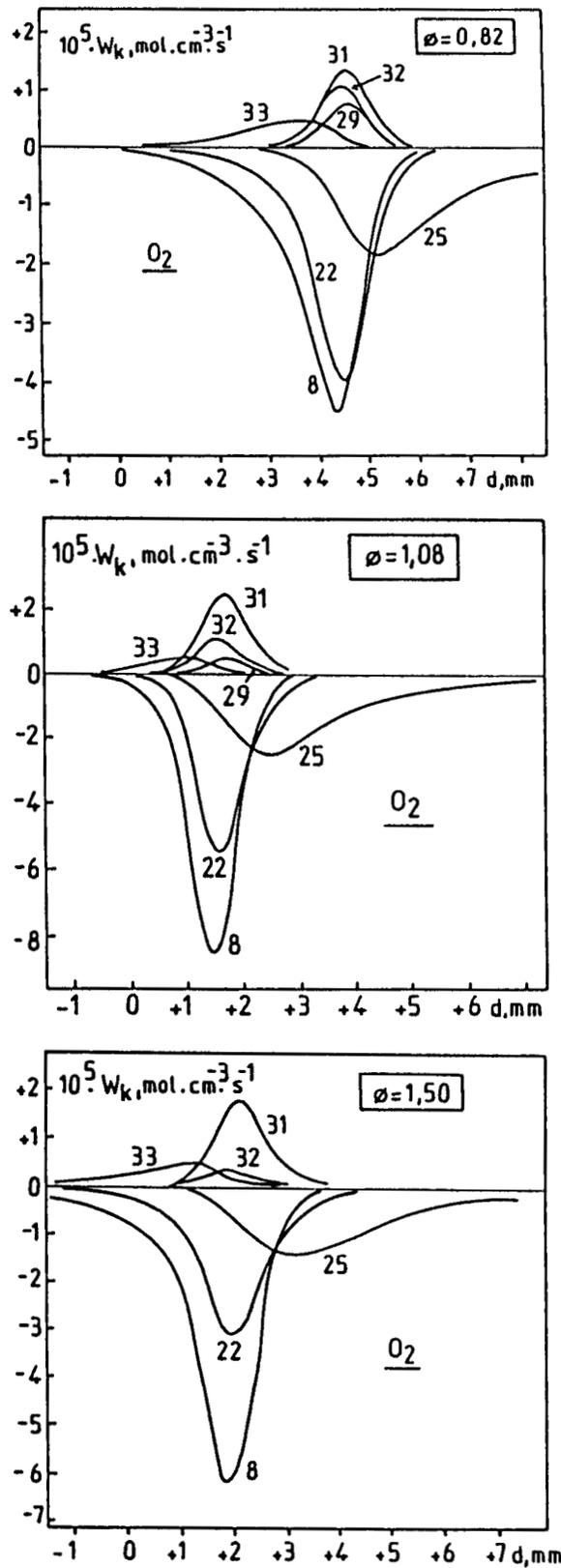


Figure VI-12 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la disparition de  $O_2$  dans le cas des flammes  $CH_3OH$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

flamme pauvre, la vitesse de la réaction (22) est égale à celle de la réaction (8), mais lorsque la richesse augmente son importance diminue et pour  $\phi = 1,50$  la réaction (8) est prépondérante et deux fois plus importante que la réaction (22). Dans le cas du mélange stoechiométrique ce schéma réactionnel (réactions (8) et (22)) représente 93% de la consommation de  $O_2$  mais entre en compétition avec la formation de  $O_2$  par les réactions de  $HO_2$  avec H (31), OH (32), et O (29). L'importance de la réaction (29) décroît lorsque la richesse augmente.

Pour l'ensemble des flammes, la contribution de la réaction de ramification (25) devient importante uniquement à haute température à partir de la limite chaude du front de flamme dès que  $W_{O_2}^e$ ,  $W_{O_2}^{22}$ ,  $W_{O_2}^{29}$ ,  $W_{O_2}^{31}$ ,  $W_{O_2}^{32}$  et  $R_{O_2}$  atteignent leurs valeurs maximales. Dans les gaz brûlés, la fraction molaire de  $O_2$  ainsi que l'évolution des espèces H, O et OH sont fortement influencées par la réaction (25). La vitesse globale d'évolution de  $O_2$  est par conséquent donnée par l'expression

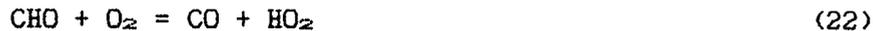
$$R_{O_2} = k_{-25}[O][OH] - k_{25}[H][O_2]$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement par Vandooren et Van Tiggelen (1981) dans le cas de mélanges plus pauvres  $CH_3OH-O_2$  ( $\phi = 0,36$ ) et  $CH_3OH-O_2-H_2$  ( $\phi = 0,21$ ) et d'autre part avec le modèle de Dove-Warnatz utilisé dans le cas de la flamme stoechiométrique (Pauwels et col., 1989).

- Réactions de CO et  $CO_2$ .

(Figure VI-13 et Tableau VI.7)

Les réactions du radical formyle



sont les voies principales de formation de l'oxyde de carbone dans le front de flamme tandis que les réactions



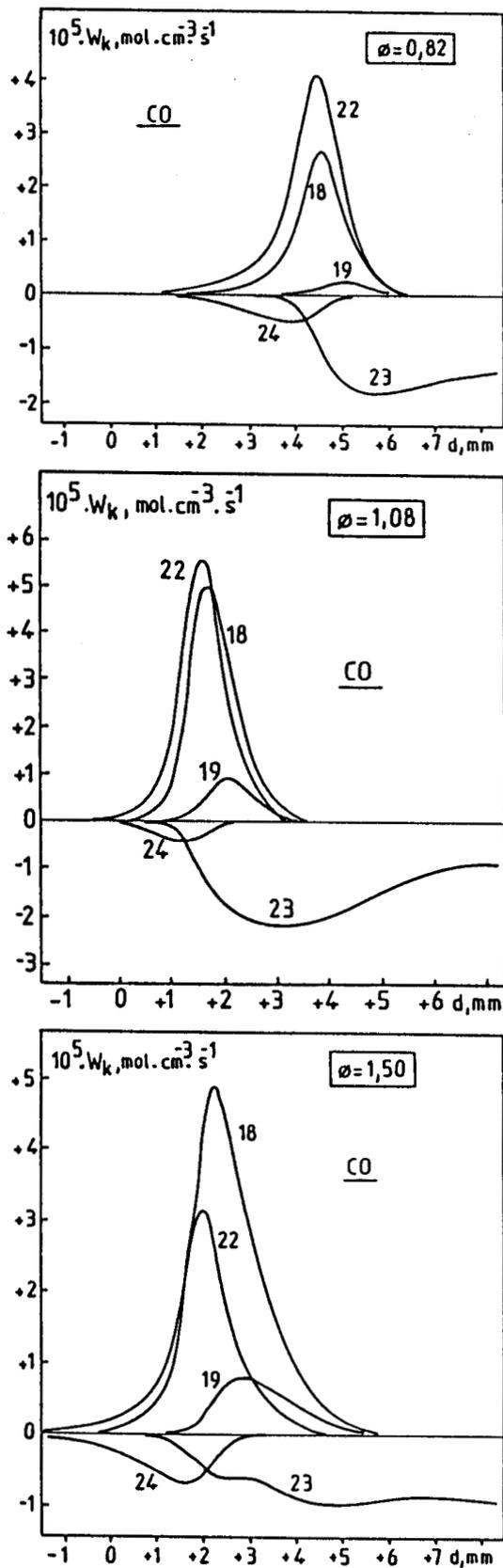


Figure VI-13 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la formation de CO dans le cas des flammes pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

contrôlent les concentrations respectives de CO et CO<sub>2</sub>. Ces réactions affectent donc également le profil de CO<sub>2</sub>.

La contribution des réactions  $\text{CH}_3 + \text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$  (11),  $\text{CHO} + \text{OH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  (17) et  $\text{CHO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$  (20) à l'évolution de CO n'est pas significative.

Comme on a pu le constater sur les figures VI-4 et VI-5, les profils de fraction molaire expérimental et simulé de CO sont en bon accord dans les zones de précombustion et du front de flamme ce qui s'explique par la compétition entre les réactions (18) et (22). Ces deux réactions présentent des profils de vitesse quasiment identiques dans le cas de la flamme stoechiométrique. Alors que la réaction (22) du radical formyle avec O<sub>2</sub> a une importance plus grande sur la formation de CO (73% de la vitesse de formation) en milieu pauvre en méthanol, la décomposition de CHO (réaction 18) conduit à une production substantielle de monoxyde de carbone (65%) en milieu riche. D'autre part lorsque le mélange s'enrichit ( $\phi > 1,08$ ) les atomes d'hydrogène jouent un rôle plus important et leur réaction avec CHO n'est plus négligeable : elle contrôle jusqu'à 9% de la vitesse de formation de CO quand  $\phi = 1,50$ .

Les réactions (23) et (24) sont responsables à la fois de la disparition de CO et de la formation de CO<sub>2</sub>. Leurs rôles respectifs sont nettement marqués suivant la zone de la flamme : alors qu'à basse température c'est la réaction (24) avec le radical hydroperoxyde qui prédomine, la réaction (23) devient prépondérante à plus haute température lorsque la température maximale des flammes est atteinte et dans les gaz brûlés. Quand le facteur de richesse augmente, il faut mentionner que la contribution de la réaction (23) à la consommation de CO diminue : ce comportement explique le meilleur accord obtenu entre les profils de fraction molaire expérimentaux et simulés de CO et CO<sub>2</sub> pour  $\phi = 1,50$  (Figure VI-5). De plus cette observation reflète l'importance des incertitudes liées à la détermination des constantes de certaines étapes clés telles que les réactions (18), (22) et (23). Ainsi dans le cas du mécanisme de Westbrook et Dryer (Tableau I.3) le profil de vitesse globale d'évolution simulé de CO (Figure VI-14b) présente une anomalie intéressante à cause des valeurs surestimées (ou surajustées) des constantes de vitesse  $k_{18}$  et  $k_{22}$ . En effet les prédictions de ce modèle sous estiment l'évolution

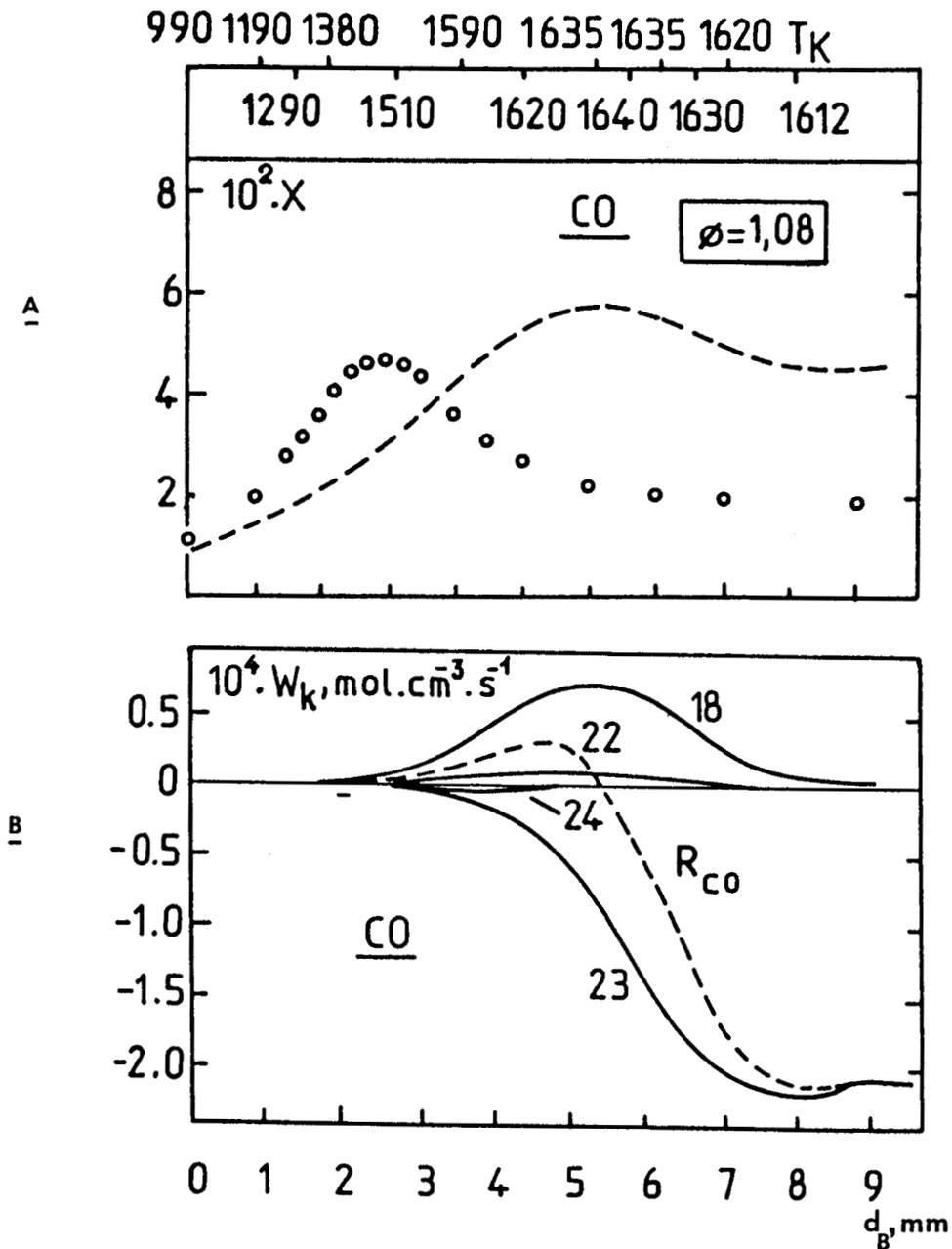


Figure VI-14a : Comparaison des profils de fraction molaire, expérimental (O) et simulé (pointillés) avec le mécanisme de Westbrook et Dryer, du monoxyde de carbone.

Figure VI-14b : Analyse des chemins réactionnels conduisant à la formation de l'oxyde de carbone dans le cas du mécanisme de Westbrook et Dryer.  $d_B$  est la distance par rapport au brûleur.

Figure VI-14

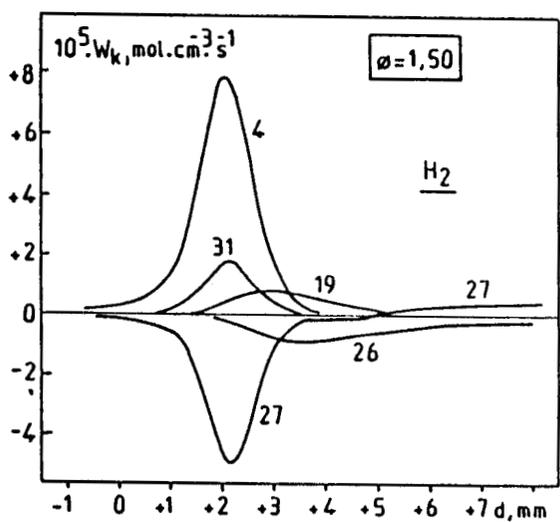
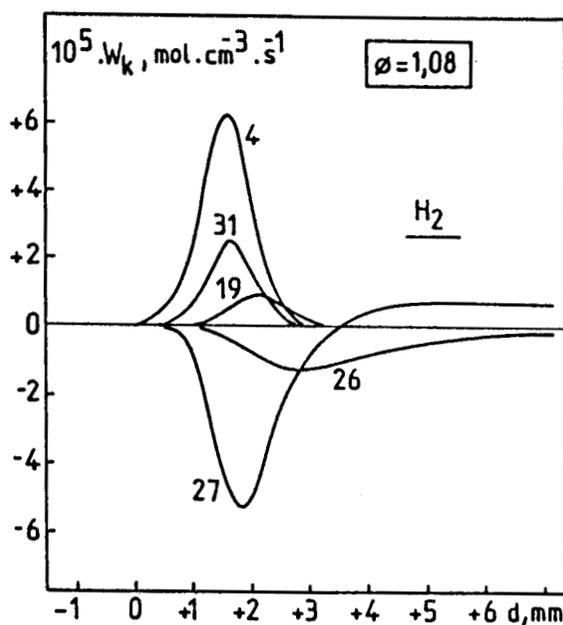
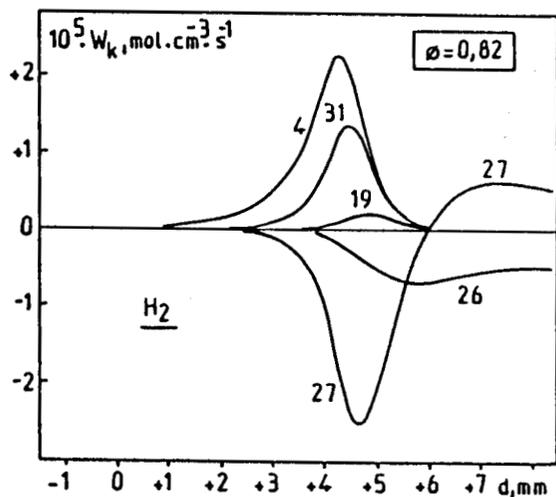


Figure VI-15 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la formation de  $H_2$  dans le cas des flammes  $CH_3OH$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

(comparée à celle de la réaction (4)), devient le chemin principal de formation de  $H_2$  et est alors compétitive avec la réaction de ramification  $H_2 + O = H + OH$  (26) qui consomme  $H_2$ .

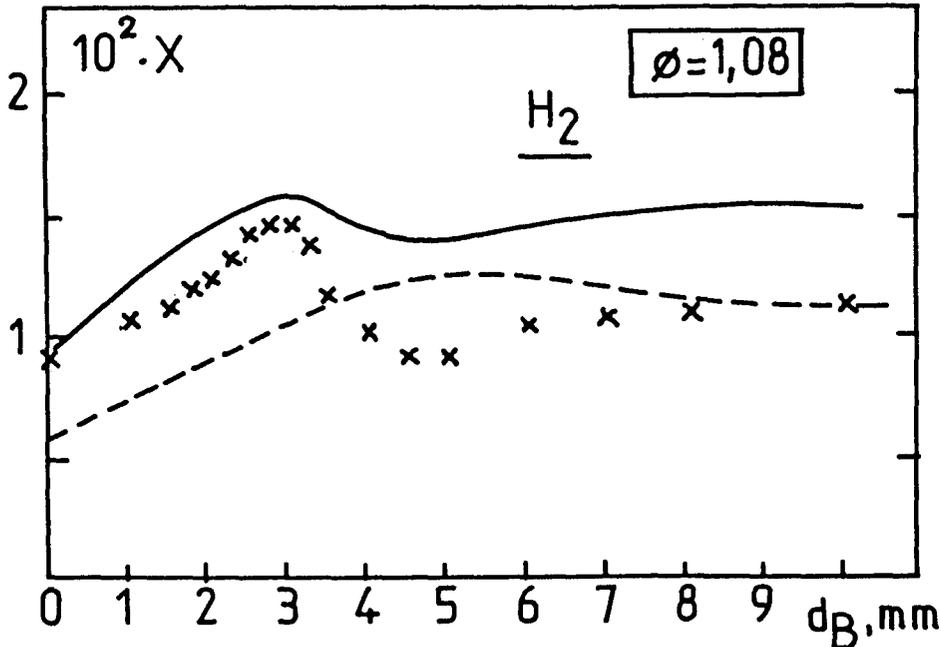


Figure VI-16 : Comparaison des profils de fraction molaire de l'hydrogène moléculaire expérimental (croix) et simulés avec notre mécanisme réduit (traits pleins) et celui de Westbrook-Dryer (pointillés).  $d_B$  est la distance/brûleur

Il est également intéressant de noter que la réaction  $HO_2 + H = H_2 + O_2$  (31) reste une étape significative de la formation de  $H_2$  à  $\phi = 0,82$  notamment dans le front de flamme où la température croît rapidement.

Ces chemins réactionnels principaux changent peu pour les autres facteurs de richesse : la seule différence concerne la prédominance de la réaction (4) sur la réaction (27) pour  $\phi = 1,50$ .

Le minimum observé dans le profil de  $H_2$  n'apparaît pas lorsqu'on utilise le mécanisme original proposé par Westbrook et Dryer (Figure VI-16) à cause de l'étalement de la zone réactionnelle : la réaction (27) est beaucoup plus rapide dans le sens inverse de la recombinaison de  $H_2$  et  $OH$ , avec une vitesse trois fois plus grande que celle de formation de  $H_2$  par la réaction  $H_2O + H = OH + H_2$  ; ce comportement élimine le minimum relatif du profil de  $H_2$  observé expérimentalement et par modélisation avec notre mécanisme réduit à la limite chaude du front de flamme.

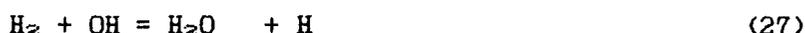
Cependant Westbrook et Dryer ont également observé ce comportement sur le profil de fraction molaire de  $H_2$  dans les flammes

CH<sub>3</sub>OH-Air simulées entre 0,1 et 1 atmosphère tandis qu'à pression voisine de 10 atmosphères les deux effets ne s'opposent plus de la même manière ce qui supprime le minimum observé dans le profil de H<sub>2</sub> (Westbrook et Dryer, 1979, 1980).

- Réactions de l'eau.

(Figure VI-17 et Tableau VI.7).

La formation de l'eau a lieu exclusivement par les réactions avec le radical hydroxyle.



La réaction (14) contribue pour 50% à la vitesse de formation de H<sub>2</sub>O, l'autre moitié étant liée à l'importance relative des réactions (2) et (27) en fonction de la zone réactionnelle. La réaction (2) intervient exclusivement dans le front de flamme, tandis que la réaction de propagation (27) devient prépondérante lorsque la vitesse de disparition du méthanol est maximale en postcombustion à la limite chaude du front de flamme.

Tandis que pour les flammes pauvre et stoechiométrique les réactions (2) et (27) forment des quantités équivalentes d'eau, la réaction (27) domine la réaction (2) jusqu'à un facteur de vitesse 2 dans la flamme riche (Tableau VI.7) à cause de la grande quantité d'hydrogène moléculaire formée pour cette richesse.

La réaction (32) de recombinaison des radicaux hydroperoxyde et hydroxyle apporte une faible contribution à l'évolution de H<sub>2</sub>O (sauf à  $\phi = 0,82$ ) tandis que les réactions (5), (17) et (28) n'ont pas d'effet réellement significatif.

Dans les gas brûlés une faible quantité d'eau réagit, avec la grande quantité d'atomes d'hydrogène présent, selon la réaction (27) inverse  $\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{OH}$ .

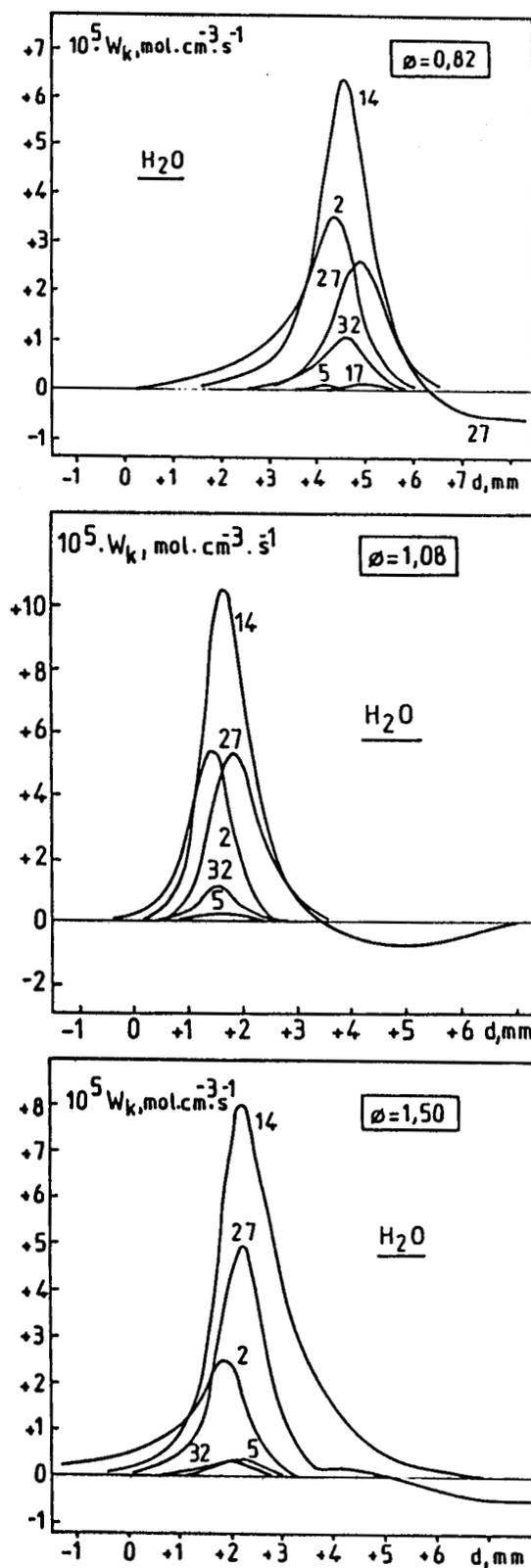
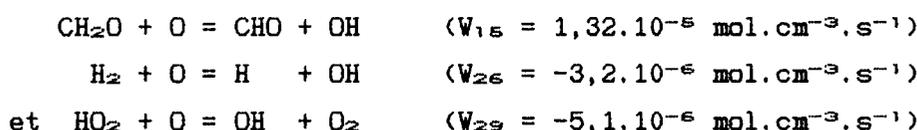


Figure VI-17 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la formation de  $H_2O$  dans le cas des flammes  $CH_3OH$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

- Réactions des radicaux H, O et OH.

(Figures VI-18 et VI-19)

La réaction de ramification (25)  $H + O_2 = O + OH$  est la seule source de production des atomes d'oxygène et elle joue un rôle important dès les premières étapes de la combustion (Figure VI-18). Ainsi dans le mélange stoechiométrique, à  $d \approx 1,7$  mm, là où la consommation des atomes d'oxygène est maximale ( $R_o = 5,9 \cdot 10^{-6}$  mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>),  $W_{25}$  est plus grande que la vitesse de destruction des atomes d'oxygène causée principalement par



A partir de 2,5 mm, la formation de l'oxygène atomique O est uniquement en compétition avec la réaction (26)  $H_2 + O = H + OH$  dont le rôle joué dans l'étape de ramification est essentiel après  $d = 4,5$  mm là où le rapport  $W_{O^{25}}/W_{O^{26}}$  devient égal à 1.

La seule différence observée quand le facteur de richesse augmente est la compétition entre les deux réactions de destruction des atomes d'oxygène par le formaldéhyde,  $CH_2O + O = CHO + OH$  (15) et le radical hydroperoxyde,  $HO_2 + O = OH + O_2$  (29). Alors que ces deux processus sont pratiquement d'égale importance pour  $\phi = 0,82$ , le rapport des vitesses  $W_{O^{15}}/W_{O^{29}}$  augmente avec la richesse jusqu'à un facteur 13 dû à une contribution alors négligeable de la réaction (29) à la disparition des atomes d'oxygène.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène (Figure VI-18) deux schémas réactionnels bien distincts apparaissent selon la position dans la flamme. Dans le front de flamme il faut considérer l'ensemble des réactions



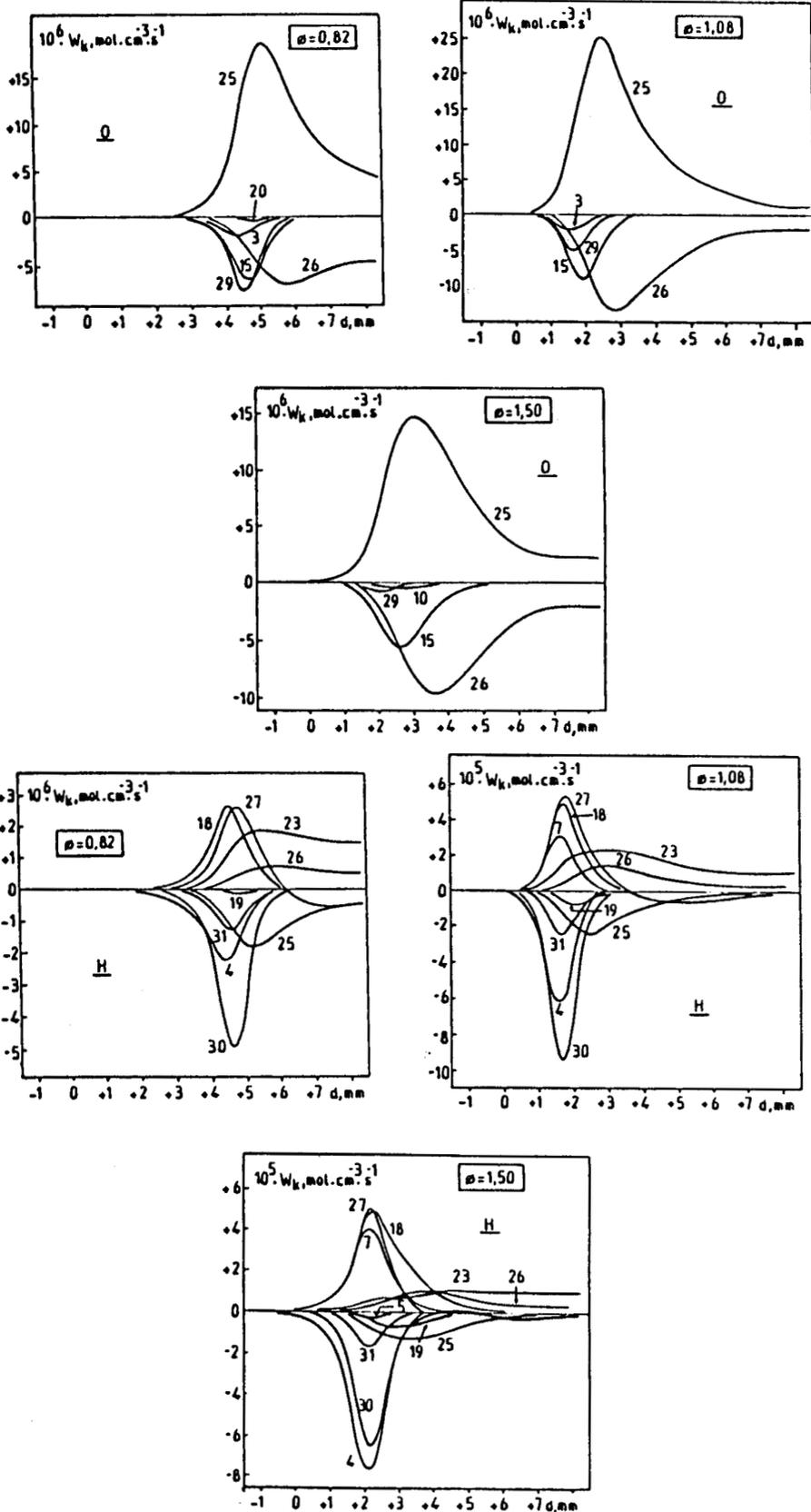
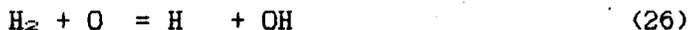


Figure VI-18 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la formation des atomes d'oxygène et d'hydrogène dans le cas des flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

alors qu'en postcombustion ce sont uniquement les réactions de ramification (25) et (26)



et les réactions  $H_2 + OH = H_2O + H \quad (27)$



qui contrôlent principalement l'évolution de H mais aussi celle des autres radicaux O et OH ; la contribution de toutes ces réactions reste pratiquement inchangée lorsque la richesse varie.

Dans le front de flamme les deux réactions (27) et (18) rendent compte de 68% de la production d'atomes d'hydrogène par la voie directe  $H_2 + OH = H_2O + H$  (35,5%) et la réaction la plus importante du mécanisme de consommation du méthanol (32,5%). A un degré d'importance moindre, la réaction (7) relative à l'apparition simultanée du formaldéhyde et de l'atome d'hydrogène représente 18,3% de la production totale d'hydrogène atomique. Dans cette région de la flamme, les principales réactions qui consomment les atomes d'hydrogène sont par ordre d'importance décroissante les processus (30), (4) et (31) qui atteignent simultanément leur vitesse maximale à la limite chaude du front de flamme. De plus notre mécanisme favorise fortement la disparition des atomes d'hydrogène par la réaction (4)  $CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$  aux dépens de la réaction (5)  $CH_3OH + H = CH_3 + H_2O$  : ainsi la fraction d'hydrogène consommé varie de moins de 1,6% par la réaction (5) alors qu'elle atteint 34% avec la réaction (4).

Dans la zone de postflamme, la réaction (-23)  $CO + OH = CO_2 + H$  et la ramification  $H_2 + O = H + OH$  (26) deviennent les processus principaux de production d'hydrogène en compétition avec la réaction (25)  $H + O_2 = O + OH$  et de façon plus significative avec la réaction (27)  $H_2O + H = H_2 + OH$  (surtout pour  $\phi = 0,82$  et  $1,08$ ). Ainsi pour  $\phi = 1,08$  ceci devient effectif à partir de  $d = 3$  mm où  $W_H^{27}$  devient négative quand la vitesse globale de H est maximale ( $R_H = 8.10^{-6}$  mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>). Finalement dans les gaz brûlés, la concentration en atome d'hydrogène H est simplement donnée par les conditions d'équilibre de la réaction (23) entre CO et CO<sub>2</sub>. Quand le facteur de richesse croît les réactions (4) et (7) prennent plus d'importance dans le front de flamme, tandis qu'en postcombustion l'influence des réactions

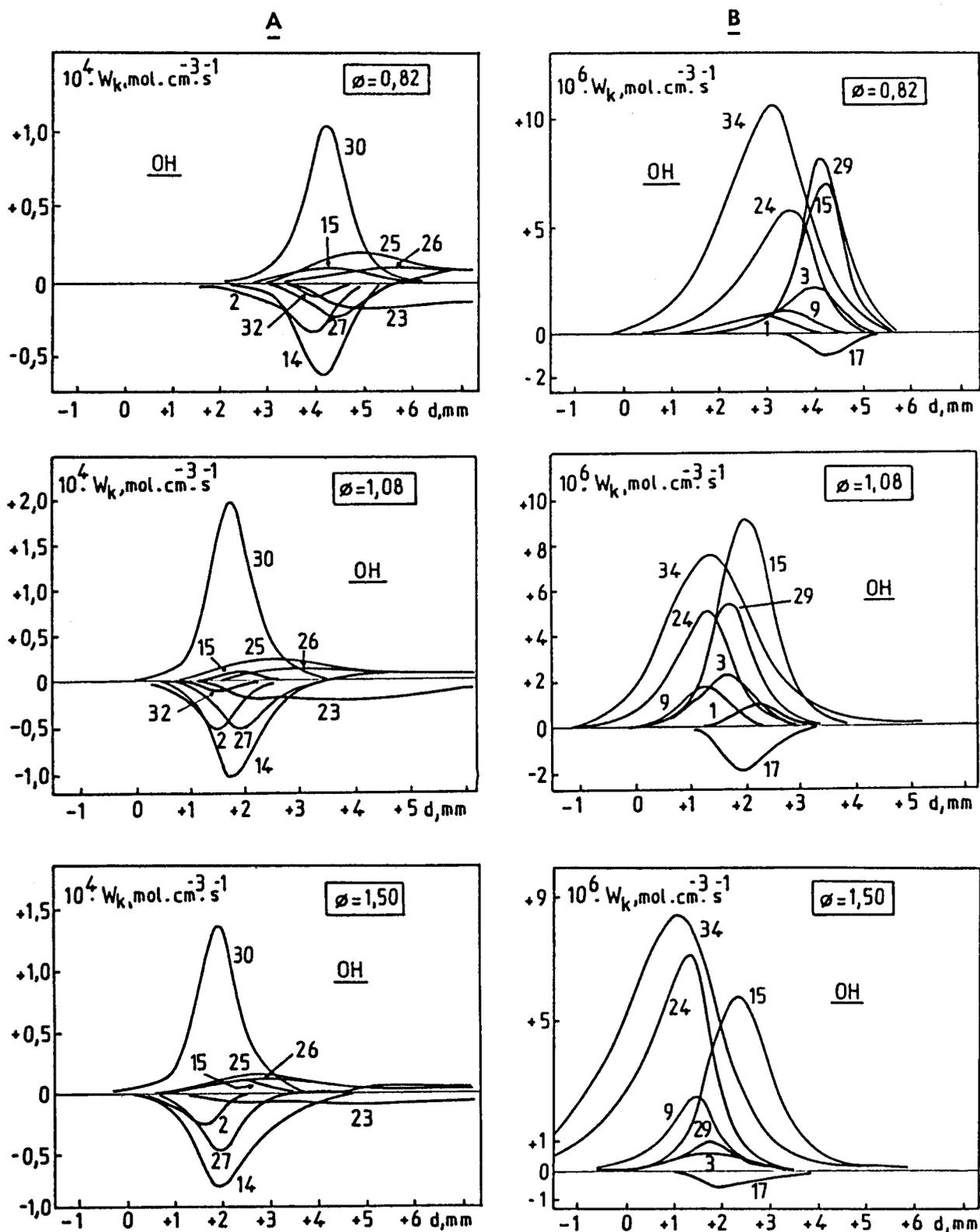


Figure VI-19 : Analyse des chemins réactionnels responsables de la formation du radical hydroxyle OH dans le cas des flammes  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air pauvre ( $\phi = 0,82$ ), stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) et riche ( $\phi = 1,50$ ).

(23) et (26) diminue jusqu'à un facteur 2 pour le domaine de richesse étudié.

Dans le cas du radical hydroxyle, le schéma cinétique est beaucoup plus complexe (Figure VI-19). Nous avons représenté dans la partie (a) de la figure VI-19 les vitesses des réactions les plus significatives, la partie (b) étant consacrée aux réactions minoritaires. Le schéma réactionnel de OH est essentiellement le même que celui de l'atome d'hydrogène. Dans le front de flamme, les trois réactions principales de formation de H<sub>2</sub>O



rendent compte de 92% de la destruction de OH alors que les derniers 8% sont contrôlés par les réactions (23)  $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  et (32)  $\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  (6%) et les réactions minoritaires (2%). La réaction (30)  $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$  représente la voie principale de formation de OH (95%). Les réactions (1), (3), (9), (15), (17), (20), (24), (28), (29) et (34) ont un faible effet non significatif sur l'évolution de OH. Les réactions (2) et (27) ont une importance équivalente pour  $\phi = 0,82$  et  $\phi = 1,08$  ; la réaction (27) prédomine pour  $\phi = 1,50$  avec une vitesse approximativement double de celle de la réaction (2). Dans les gaz brûlés le schéma réactionnel est le même que celui de l'atome d'hydrogène.

\* \*

\*

Envisageons maintenant l'influence du sulfure d'hydrogène sur une flamme méthanol-air stoechiométrique.

### III - FLAMME METHANOL-AIR STOECHIMETRIQUE DOPÉE PAR LE SULFURE D'HYDROGENE

#### 1 - Mécanisme chimique réduit postulé.

##### a) - Etablissement d'un schéma cinétique simplifié.

Au mécanisme simplifié proposé pour la combustion du méthanol (Tableau VI.1), nous avons ajouté un schéma réactionnel qui permette de décrire la combustion du soufre. Celui-ci est basé sur le mécanisme proposé récemment par Zacchariah et Smith (1987) pour décrire l'évolution des espèces  $H_2S$ ,  $SH$ ,  $S_2$ ,  $SO$  et  $SO_2$  dans des flammes  $H_2-O_2-Ar$  riches ( $1,35 < \phi < 2,40$ ) stabilisées à basse pression ( $100\text{Torr} < P < 150\text{Torr}$ ) et dopées par le dioxyde de soufre (3%  $SO_2$ ). Dans ce mécanisme la chimie du soufre est décrite par 33 réactions implicitement réversibles qui mettent en jeu 9 espèces soufrées et notamment  $S$ ,  $S_2O$ ,  $HSO$  et  $HSO_2$  (Tableau I.8).

Cette version du mécanisme a été utilisée pour modéliser, une première fois, la flamme stoechiométrique ( $\phi = 1,08$ ) dopée par 2,4%  $H_2S$ . Les coefficients de sensibilité élémentaire de premier ordre des profils de fraction molaire obtenus ont été calculés pour chaque espèce. Le spectre de sensibilité relatif à la combustion du méthanol (Figure VI-10) n'ayant pas été modifié par la chimie du soufre, une étude de sensibilité a ensuite été effectuée par rapport aux espèces  $H_2S$  et  $SO$  pour réduire le mécanisme spécifique aux espèces soufrées (réactions (35) à (47)). La procédure de réduction décrite au paragraphe II-1-a a été utilisée. Les réactions qui mettent en jeu les espèces soufrées  $S_2$ ,  $S_2O$ ,  $HSO$  et  $HSO_2$  apparaissent comme les moins sensibles et ont été éliminées du mécanisme.

Finalement le mécanisme réduit du soufre ne contient plus que les 5 espèces chimiques  $H_2S$ ,  $SH$ ,  $S$ ,  $SO$  et  $SO_2$  et les 13 réactions réversibles présentées dans le tableau VI.8 avec leurs paramètres cinétiques.

##### b) - Description du mécanisme réduit proposé pour décrire la chimie du soufre.

Le schéma réactionnel du mécanisme réduit proposé pour décrire la chimie du soufre est représenté sur le tableau VI.9.

MECANISME D'OXYDATION DU SOUFRE

Reaction	A	n	E
35. $H_2S+M=SH+H+M$	4.64E14	0.0	82460
36. $H_2S+H=SH+H_2$	1.2E13	0.0	1710
37. $H_2S+O=SH+OH$	4.36E12	0.0	3322
38. $H_2S+OH=SH+H_2O$	1.4E13	0.0	886
39. $2SH=H_2S+S$	1.9E13	0.0	0
40. $SH+H=H_2+S$	5.16E14	0.0	2100
41. $SH+O=SO+H$	9.64E13	0.0	0
42. $S+O_2=SO+O$	6.3E11	0.5	0
43. $S+OH=SO+H$	3.98E13	0.0	0
44. $SO+O_2=SO_2+O$	1.44E11	0.0	4709
45. $SO+OH=SO_2+H$	1.8E13	0.0	0
46. $SO+O+M=SO_2+M$	1.2E22	-1.84	0
47. $SO+SO+M=SO_2+S+M$	1.6E17	0.0	0

Constantes de vitesses directes en  $cm^3-mol^{-1}-cal.$

$k = AT^n \exp(-E/RT)$  ;  $M = M_2$ .

Tableau VI.8

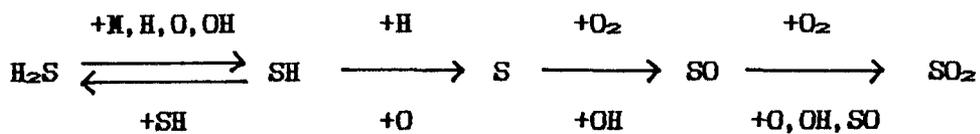


Schéma du mécanisme réduit proposé pour décrire la chimie du soufre

Tableau VI.9

La décomposition thermique du sulfure d'hydrogène constitue l'étape d'initiation du mécanisme. Les réactions de transfert par attaque des radicaux H, O et OH sont les principales voies de consommation de H<sub>2</sub>S qui conduisent à la formation du radical SH et des produits H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'oxydation de SH conduit à la formation des espèces S puis SO. Des réactions de propagation et de rupture de chaîne conduisent alors à la formation de SO<sub>2</sub>.

Les constantes de vitesse des réactions (35) à (47) ont été choisies en tenant compte de compilations récentes effectuées par le National Bureau of Standards (Westley et col., 1987) et des données cinétiques proposées par Zacchariah et Smith (1987). Les références citées dans les paragraphes  $\alpha$  à  $\delta$  sont tirées de ces publications.

#### *$\alpha$ - Réactions du sulfure d'hydrogène.*

Les réactions (35) à (38) sont les réactions de consommation du sulfure d'hydrogène.

##### **- Décomposition thermique.**



Nous avons choisi les paramètres cinétiques mesurés, pour M = Ar, par Roth et col. (1982). La réaction de décomposition thermique de H<sub>2</sub>S a été suivie en tube à choc par spectroscopie d'absorption atomique de résonance, pour des faibles concentrations de H<sub>2</sub>S et dans un domaine de température compris entre 1965K et 2560K. Les autres valeurs proposées sont plus anciennes (1976, 1977) et concernent des températures plus élevées (2380K à 3800K).

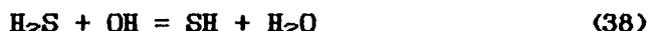
##### **- Réactions de transfert d'un atome d'hydrogène.**



Nous utilisons la constante de vitesse choisie par Zacchariah et Smith (1987). C'est aussi la valeur utilisée par Müller et col. (1979) pour étudier la composition des gaz brûlés (1700K < T < 2350K) de flammes stoechiométrique et riche H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> contenant jusqu'à 1% de H<sub>2</sub>S



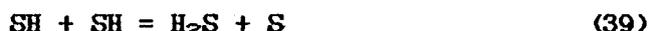
La détermination expérimentale de la constante de vitesse de la réaction, initiée par photolyse éclair et suivie par fluorescence de résonance, a été effectuée par Whytock et col. (1976) dans le domaine de température 263K-495K. Sa valeur a ensuite été confirmée par le National Bureau of Standards (1978).



Ce sont les paramètres cinétiques proposés par le National Bureau of Standards (Westley et col., 1987) et mesurés expérimentalement par Westenberg et De Haas (1973) dans un domaine de température le plus large (298K<T<885K) qui ont été choisis.

#### *$\beta$ - Réactions du radical SH.*

La réaction de recombinaison des radicaux SH conduit à la formation de H<sub>2</sub>S.



Il n'existe pas de données concernant cette réaction à haute température. La constante de vitesse a été déterminée indirectement, à partir de la réaction inverse  $\text{H}_2\text{S} + \text{S} \rightarrow \text{SH} + \text{SH}$  et de sa constante d'équilibre, par Nicholas et col. (1979), à 295K et à pression faible (0,1 à 2 Torr).



Nous utilisons les paramètres choisis par Zacchariah et Smith (1987) et proposés par Muller et col. (1979) à partir d'une compilation de Baulch et col. (1976).



Cette étape constitue une première voie de formation du radical SO. Une seule donnée existe pour cette réaction : la constante de vitesse a été mesurée expérimentalement par Cupitt et Glass (1975) à 295 K. Elle a été utilisée par Schoefield (1973) et par Muller et col. (1979).

#### *$\gamma$ - Réactions du soufre S.*

Les réactions (42) et (43) conduisent à la formation de l'oxyde de soufre SO.



Sa constante de vitesse a été proposée et confirmée par Wendt et col. (1983, 1984) pour étudier l'influence de SO<sub>2</sub> (1%) sur la distribution des espèces azotées (N<sub>2</sub>, NO) dans les gaz brûlés (1800K < T < 2600K) de flammes riches CO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar contenant des traces de C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. C'est également la constante utilisée par Zacchariah et Smith (1987).



Zacchariah et Smith utilisent la valeur estimée par Muller et col. Il n'existe qu'une seule donnée expérimentale pour cette réaction et elle a été déterminée à 298K. Nous utilisons cette valeur mesurée par Jourdain et col. (1979) par la technique du tube à écoulement rapide couplée à une détection par résonance paramagnétique électronique.

#### *δ - Réactions du radical SO.*

Les réactions (44) à (46) de SO avec O<sub>2</sub>, OH, O et sa recombinaison (47) conduisent à la formation du dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>.



La valeur utilisée par Zacchariah et Smith a été proposée par Schoefield (1973). Nous utilisons la détermination expérimentale la plus récente de Black et col. (1982) mesurée dans le domaine de température 230K-420K avec un facteur d'incertitude égal à 2.

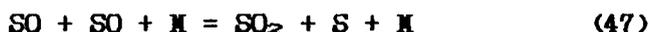


Les données cinétiques concernant cette réaction sont rares. Jourdain et col. (1979) ont déterminé expérimentalement sa valeur à 298K :  $k_{45} = (5,06 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nous utilisons une valeur plus faible (facteur 2,8) recommandée par Schoefield et utilisée par Wendt et col. (1983, 1984) puis par Zacchariah et Smith (1987).



Sa constante de vitesse est déterminée indirectement à partir de la réaction inverse SO<sub>2</sub> + M → SO + O + M mesurée expérimentalement par

Grillo et col. (1979) en suivant par spectroscopie infrarouge la décomposition thermique de  $\text{SO}_2$  dilué dans l'argon dans le domaine de température 300K-3880K.



La constante choisie par Zacchariah et Smith correspond à une estimation (Muller et col., 1979) et ne fait pas intervenir de troisième corps. Nous utilisons la valeur expérimentale la plus récente, déterminée à 298K en présence d'azote, par Herron et Huie (1980) par la technique du tube à écoulement rapide couplé à une analyse par spectrométrie de masse.

On constate que les données cinétiques concernant la chimie du soufre sont peu abondantes et relativement incertaines. Aucune constante de vitesse n'est recommandée par le National Bureau of Standards et un certain nombre d'entre elles correspondent à des estimations. Généralement leurs facteurs d'incertitude ne sont pas évalués. Par exemple, les paramètres cinétiques des réactions (39), (41), (43), (45) et (47) ont été mesurés à température ambiante et n'ont pas encore été validés aux températures élevées des flammes.

## 2 - Résultats et discussion.

### a) - Profils de température $T(z)$ .

La figure VI-20 illustre l'effet de l'addition de sulfure d'hydrogène sur le profil de température. La stabilisation et l'épaisseur de la flamme sont très sensibles à l'addition de  $\text{H}_2\text{S}$  : les profils de température montrent un important décalage du front de flamme vers les gaz brûlés. L'introduction de 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$  implique que la flamme se stabilise beaucoup plus loin du brûleur (2,9mm) et que l'épaisseur du front de flamme est plus grande (1,75mm). Lorsque la flamme est dopée, la quantité de sulfure d'hydrogène ajouté modifie peu la température dans les gaz brûlés.

La stabilisation de la flamme à une distance plus grande du brûleur crée une augmentation de sa température par suite de la diminution des pertes de chaleur au brûleur. Toutefois il semble que cet effet soit largement contrebalancé par les réactions chimiques des espèces soufrées. Ainsi l'addition de soufre crée une diminution importante de la température

de la flamme : de 190K à 330K environ au voisinage du brûleur, la différence de température n'est plus que de 80K à 100K dans les gaz brûlés.

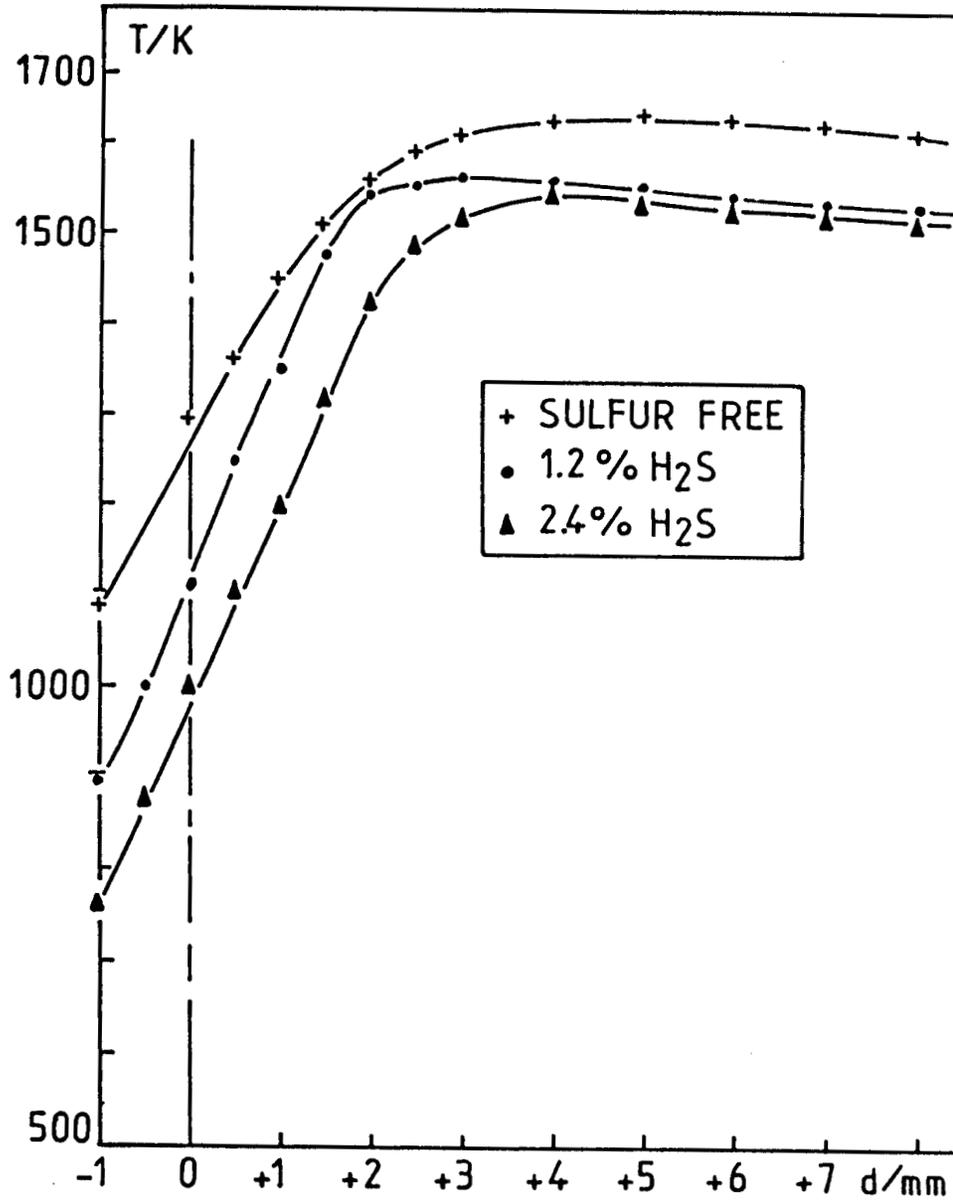
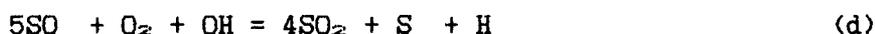
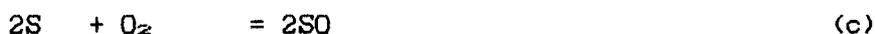
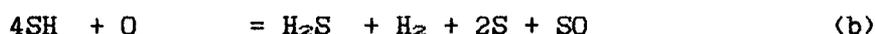
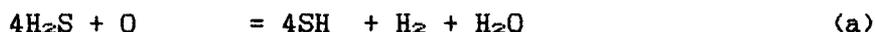


Figure VI-20 : Comparaison des profils de température obtenus dans le cas de la flamme stoechiométrique (+) dopée par 1,2% H<sub>2</sub>S (•) et 2,4% H<sub>2</sub>S (Δ).

Les résultats expérimentaux généralement obtenus concernant la modification du profil de température par l'introduction du soufre dans une flamme sont assez divergents. Il semble cependant que la richesse de la flamme et la nature du composé soufré ajouté jouent un rôle important. Smith et col. (1983) et Zacchariah et Smith (1987) observent que l'addition de faibles quantités de SO<sub>2</sub> (1,2% à 3%) à des flammes basse pression (100Torr < P < 200Torr) riches H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar ou CO-O<sub>2</sub>-Ar crée une augmentation importante de la température des gaz brûlés (≈ 200K) alors que la température maximale ne semble pas affectée. Tseregounis et Smith (1983, 1984) observent le même effet à pression atmosphérique dans le cas de flammes riches (φ = 1,2) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar et H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Ar dopées par C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ou SO<sub>2</sub>. Cette augmentation, généralement observée dans le cas des flammes riches, est attribuée à l'exothermicité des réactions de réduction de SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S, S<sub>2</sub> et SH (Kallend, 1969 ; Tseregounis et Smith, 1983) mais celle-ci n'est pas suffisante et on postule aussi que la méthode de stabilisation de la flamme peut également en être responsable. Au contraire, une diminution (-25K) non significative de la température a été observée dans des flammes riches (φ > 1,50) stabilisées à pression atmosphérique CO-O<sub>2</sub>-Ar-εC<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Wendt et col., 1983) ou CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-He-εC<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Corley et Wendt, 1984) sans qu'une explication satisfaisante ne soit véritablement donnée.

Dans notre cas, la diminution de la température pourrait être attribuée en partie à l'endothermicité des réactions successives d'oxydation du sulfure d'hydrogène selon la séquence H<sub>2</sub>S → SH → S → SO → SO<sub>2</sub>. En supposant que la disparition des espèces H<sub>2</sub>S, SH et S soit donnée par les réactions globales



obtenues respectivement à partir des réactions (35) à (38) pour (a), (39) à (41) pour (b), (42) et (43) pour (c) et (44) à (47) pour la réaction (d), on peut calculer la chaleur de la réaction globale par la relation :

$$\Delta\text{H}^\circ = 4\Delta\text{H}^\circ_{\text{SO}_2} + \Delta\text{H}^\circ_{\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta\text{H}^\circ_{\text{H}_2} + \Delta\text{H}^\circ_{\text{S}} + \Delta\text{H}^\circ_{\text{H}} - 2\Delta\text{H}^\circ_{\text{SO}} - 3\Delta\text{H}^\circ_{\text{H}_2\text{S}} - 2\Delta\text{H}^\circ_{\text{O}} - 2\Delta\text{H}^\circ_{\text{O}_2} - \Delta\text{H}^\circ_{\text{OH}}$$

à partir des enthalpies standards de formation de SO<sub>2</sub>,

H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, S, SO, H, O et OH déduites de la base de données thermodynamiques de la SANDIA (Kee et col., 1987).

Ainsi à 1500K, le calcul conduit à une chaleur de réaction égale + 95,7 kcal.mol<sup>-1</sup> dont l'endothermicité permet d'expliquer la diminution de température observée.

De plus lorsqu'on augmente la quantité de sulfure d'hydrogène ajouté, on observe une diminution de la température (≈ 100K) dans les gaz frais et le front de flamme. Cette observation permet également de confirmer cette hypothèse.

**b) - Fractions molaires X<sub>k</sub>(z).**

Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par modélisation sont comparés sur les figures VI-21, VI-22 et VI-24.

Les figures VI-21 et VI-22 représentent les profils de température (partie a) et de fractions molaires (parties a et b) des espèces CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H, O, OH et SO détectées dans une flamme méthanol-air stoechiométrique dopée par 1,2% et 2,4% de sulfure d'hydrogène. Les fractions molaires expérimentales (symboles) ont été lissées par des pointillés. Les traits pleins représentent les profils simulés en imposant dans le modèle le profil de température expérimental.

***α - Equilibre partiel dans les gaz brûlés.***

De la même façon qu'au paragraphe II-2-b-α, nous avons calculé les fractions molaires des espèces H, O et OH en utilisant l'équilibre partiel des réactions (25), (26) et (27). Les valeurs obtenues dans les gaz brûlés (d = 8mm, T<sub>exp</sub> = 1520K) de la flamme stoechiométrique dopée par 2,4% H<sub>2</sub>S sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau VI.10 :

Espece	Expérience	Equilibre partiel
H	8,5.10 <sup>-4</sup>	1,3.10 <sup>-2</sup>
O	8,5.10 <sup>-5</sup>	4,7.10 <sup>-4</sup>
OH	2,7.10 <sup>-4</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>

Tableau VI.10

On constate que les valeurs expérimentales sont beaucoup plus faibles que les valeurs à l'équilibre. Ce désaccord indique qu'une diminution de la concentration des espèces labiles, liée à l'addition du sulfure d'hydrogène, ne peut pas s'interpréter simplement par la diminution de la température. Il est évident que les réactions rapides entre ces intermédiaires réactionnels et les espèces soufrées, qui perturbent l'équilibre dans les gaz brûlés, doivent être prises en compte. Taniguchi et col. (1987) ont également observé un important désaccord entre les fractions molaires calculées et expérimentales dans le cas d'une flamme stoechiométrique méthanol-air dopée par  $CS_2$ .

### *$\beta$ - Profils expérimentaux.*

L'addition de sulfure d'hydrogène à la flamme stoechiométrique crée un déplacement des profils de fractions molaires de  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $H$ ,  $O$  et  $OH$  vers les gaz brûlés.

Dans le cas de l'eau les profils sont peu perturbés et on observe simplement un décalage qui semble lié à l'allure du profil de température (Figures VI-21a et VI-22a). Les valeurs maximales de  $X_{H_2O}$  sont atteintes plus loin dans les gaz brûlés et expérimentalement on observe une légère diminution de la quantité d'eau formée en postflamme.

Dans le cas de l'hydrogène moléculaire on observe un décalage du maximum de 0,25mm vers les gaz brûlés parallèlement à une augmentation de la quantité maximale de  $H_2$  formé. Cependant l'allure du profil de  $H_2$  n'est pas perturbée par l'addition de  $H_2S$  au mélange initial (Figures VI-21a et VI-22a).

Au contraire l'addition de  $H_2S$  a une grande influence sur les espèces labiles  $H$ ,  $O$  et  $OH$ . Le décalage des profils est beaucoup plus marqué : on observe un déplacement d'environ 0,75mm vers les gaz brûlés lorsqu'on ajoute 2,4%  $H_2S$  (Figure VI-22b). Il y a donc une diminution de leur vitesse de production à basse température dans le front de flamme. Cette diminution est plus importante pour  $O$  et  $OH$  qui apparaissent bien après l'atome d'hydrogène. De plus on observe une diminution de leurs fractions molaires (environ 60% pour  $H$  et 75% pour  $O$  et  $OH$  lorsqu'on ajoute 2,4%  $H_2S$ ) qui sont toujours plus faibles que celles de la flamme stoechiométrique (Figure VI-4b) quelle que soit la position dans la zone réactionnelle.  $X_H$ ,  $X_O$  et  $X_{OH}$

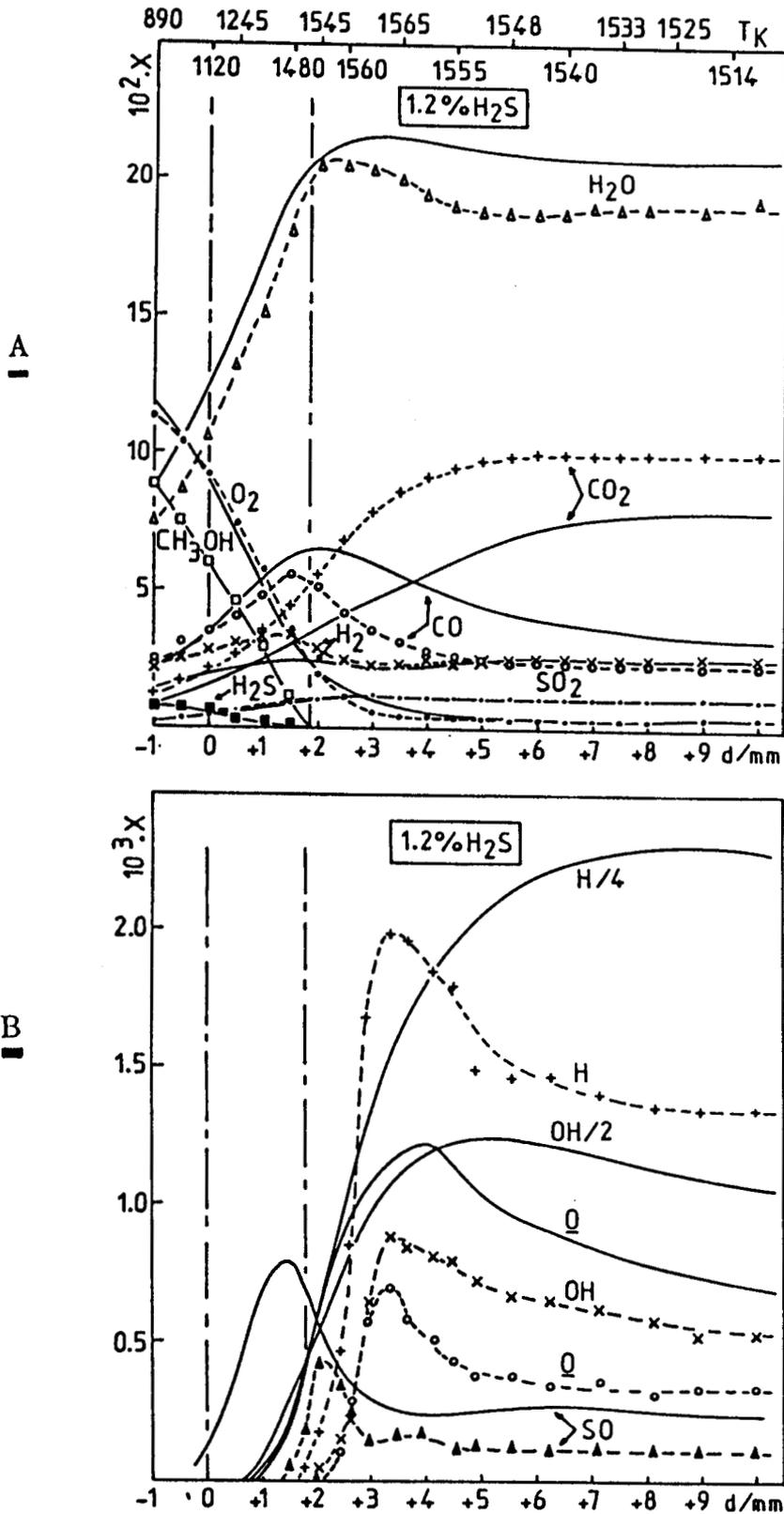


Figure VI-21 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) obtenus dans le cas d'une flamme stoechiométrique  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air dopée par 1,2%  $\text{H}_2\text{S}$ . Le profil de température expérimental, utilisé pour la simulation, est donné dans la partie (a) des figures.

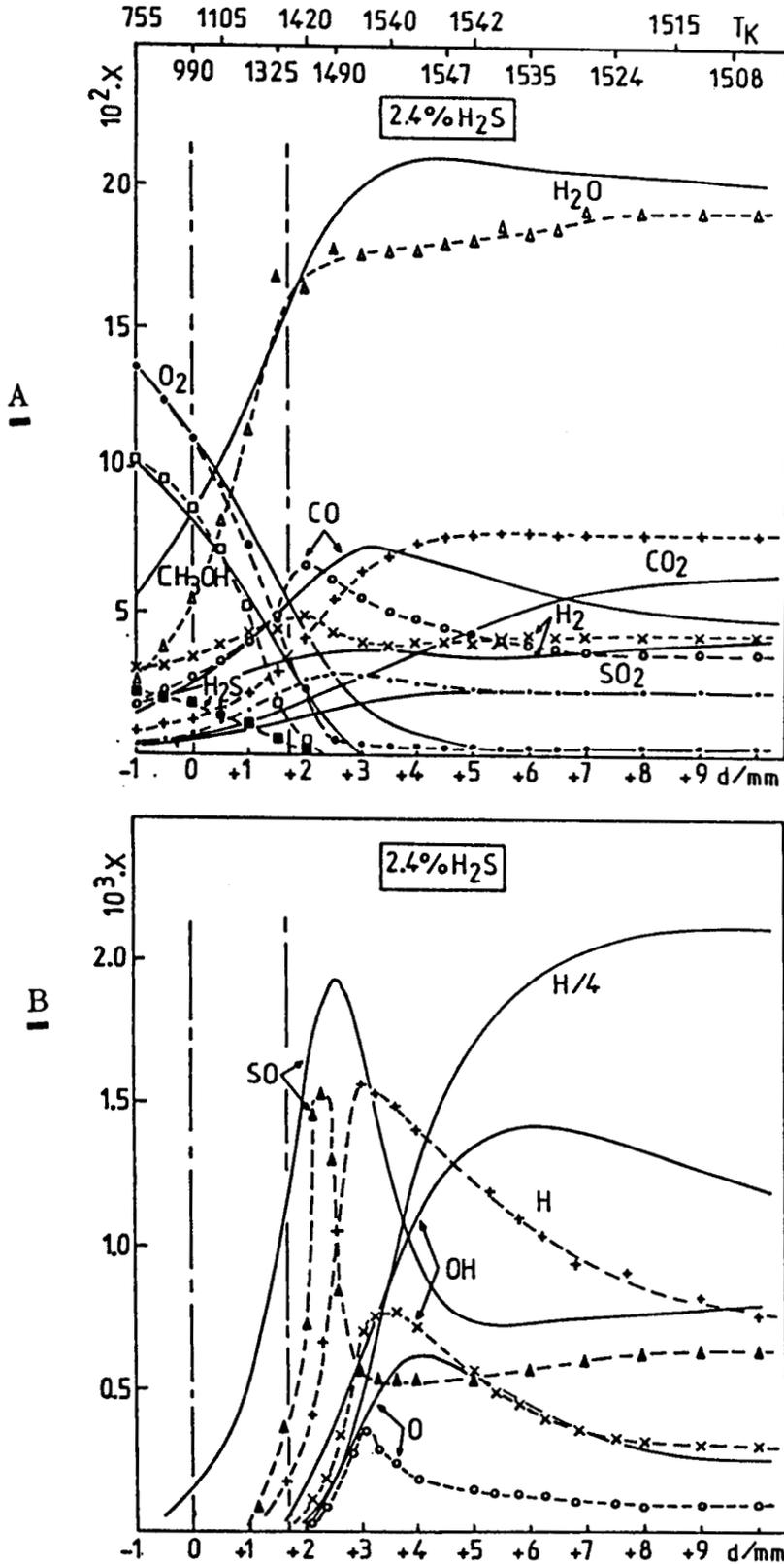


Figure VI-22 : Comparaison des profils de fractions molaires expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) obtenus dans le cas d'une flamme stoechiométrique  $CH_3OH$ -Air dopée par 2,4%  $H_2S$ . Le profil de température expérimental, utilisé pour la simulation, est donné dans la partie (a) des figures.

principales modifications apportées par la présence du soufre sont en bon accord avec celles que nous avons mises en évidence, c'est-à-dire (1) température plus faible dans les gaz frais et le front de flamme, (2), fractions molaires de H et OH largement inférieures à celles calculées en supposant l'équilibre partiel dans les gaz brûlés, (3) décalage des profils vers la zone de haute température, (4) augmentation de la concentration de H<sub>2</sub> et (5) consommation importante du radical hydroxyle OH (≈50%). Cependant un désaccord existe en ce qui concerne les observations suivantes : température légèrement plus grande dans les gaz brûlés (+50K), peu d'effet sur les atomes d'hydrogène et d'oxygène, et de plus l'oxyde de soufre n'a pu être mis en évidence par ces auteurs.

#### *γ - Comparaison des profils expérimentaux et simulés.*

En ce qui concerne les espèces sulfurées H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et SO les prévisions du modèle sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux ; le modèle prédit bien l'évolution expérimentale de SO. Cependant, comme dans le cas des radicaux H, O et OH, l'oxyde de soufre a un profil plus étalé le long de la zone réactionnelle. Alors que le profil de température et l'épaisseur du front de flamme ont été imposés dans le modèle, ce dernier conduit toujours à un étalement important de la réaction, relatif à une approche plus lente vers l'équilibre.

Dans le cas de CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O il semble que l'accord expérience-modèle soit aussi acceptable que pour la flamme stoechiométrique ; il paraît même meilleur pour CO et CO<sub>2</sub>.

L'évolution générale des radicaux H, O et OH est bien reproduite mais d'un point de vue quantitatif une différence proche d'un rapport 2 existe entre les fractions molaires simulées et expérimentales de O et OH. Le désaccord le plus important est également observé pour l'atome d'hydrogène : le modèle conduit à des fractions molaires 5 fois plus grandes que celles déterminées expérimentalement.

Ce désaccord important déjà observé pour les flammes CH<sub>3</sub>OH-Air, est accentué par l'addition du sulfure d'hydrogène. De plus le comportement simulé de l'atome d'hydrogène est complètement différent dans les gaz brûlés : alors qu'on observe expérimentalement une décroissance, le modèle prédit une fraction molaire en hydrogène pratiquement stationnaire.

passent toutes par une valeur maximale : les radicaux sont consommés rapidement par recombinaison catalysée par le soufre ajouté.

La différence la plus significative est observée dans le cas du profil du radical hydroxyle qui n'est plus stationnaire dans les gaz brûlés (Figures VI-21b et VI-22b). Sa consommation indique un changement important dans le mécanisme chimique qui contrôle sa fraction molaire. D'une part les réactions de ramification  $H + O_2 = O + OH$  (25) et  $H_2 + O = H + OH$  (26), responsables de sa formation en postflamme, sont fortement dépendantes de la température et d'autre part des étapes supplémentaires de consommation de OH sont créées par la chimie du soufre. Il apparaît donc que les espèces H, O et OH jouent un rôle très important sur la consommation du sulfure d'hydrogène ajouté à la flamme.

On constate que la consommation du sulfure d'hydrogène est associée à celle du méthanol. Ceux-ci sont totalement consommés juste après la limite chaude du front de flamme quand l'oxyde de soufre SO passe par un maximum. On retrouve alors le sulfure d'hydrogène pratiquement entièrement sous forme de SO<sub>2</sub> dans les gaz brûlés.

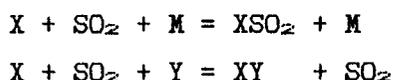
Dans les gaz brûlés deux zones réactionnelles bien distinctes apparaissent lorsque la flamme est dopée (Figures VI-21b et VI-22b).

- La zone comprise entre +1,7mm et + 3mm est marquée par la formation et la disparition très rapide du radical SO conduisant à un profil de fraction molaire très pointu notamment lorsqu'on a ajouté 2,4% H<sub>2</sub>S ; son maximum croît avec la quantité de H<sub>2</sub>S ajouté. Lorsque X<sub>SO</sub> atteint sa valeur maximale la vitesse globale de l'atome d'hydrogène est la plus grande (= point d'inflexion de X<sub>H</sub>(z)) : il existe donc un lien étroit entre la disparition de SO et la formation de H.

- A d>3mm et notamment là où X<sub>H</sub>, X<sub>O</sub> et X<sub>OH</sub> passent par un maximum, l'évolution de SO dépend de la quantité de H<sub>2</sub>S ajouté. A cet endroit, si l'on ajoute 1,2% H<sub>2</sub>S, l'oxyde de soufre passe par un second maximum tandis que lorsque la quantité de soufre ajoutée est plus grande (2,4%), SO passe par un minimum puis croît régulièrement dans les gaz brûlés.

Nos résultats expérimentaux ne peuvent être comparés que de façon qualitative avec ceux obtenus par Taniguchi et col. (1987). Ces derniers ont étudié, à pression atmosphérique, l'influence de CS<sub>2</sub> sur la structure d'une flamme de prémélange CH<sub>3</sub>OH-Air stoechiométrique. Les

Plusieurs auteurs (Fenimore et Jones, 1965 ; Kallend, 1972) ont montré que l'addition de faibles quantités de dioxyde de soufre dans une flamme créait une diminution importante de la concentration des radicaux et ont suggéré que la présence de SO<sub>2</sub> accélérerait la recombinaison des radicaux H, O et OH. Bien qu'aucun résultat expérimental n'ait pu le démontrer il est généralement admis que SO<sub>2</sub> agit comme un catalyseur de la recombinaison des radicaux suivant des réactions du type



où X et Y représentent les radicaux H, O ou OH.

L'importance de ces réactions est évidente si on considère que les radicaux contribuent largement à la propagation de la flamme et que n'importe quel chemin réactionnel nouveau qui les consomme affectera profondément non seulement la distribution des espèces soufrées mais aussi la structure de la flamme (les pertes de chaleur, sa vitesse,...). Zacchariah et Smith (1987) ont étudié, par modélisation, l'influence de la chimie de l'espèce HSO<sub>2</sub> sur l'évolution de l'atome d'hydrogène en introduisant dans leur modèle cinétique les réactions  $H + SO_2 + M = HSO_2 + M$  et  $HSO_2 + H = H_2 + SO_2$ . Ils observent, à cause de la formation très rapide de HSO<sub>2</sub> à basse température là où les réactions trimoléculaires sont favorisées, une profonde modification du profil de l'hydrogène atomique : diminution d'environ un facteur 3 de sa fraction molaire maximale et décroissance beaucoup plus rapide dans les gaz brûlés.

Afin d'expliquer le désaccord observé dans notre cas, nous avons d'abord introduit dans notre modèle (Tableau VI.8) les deux réactions précédentes pour lesquelles les données cinétiques ont été estimées par Wendt et col. (1983). Aucun effet significatif n'ayant été observé sur H nous avons tenté de retrouver les résultats de Zacchariah et Smith en ajoutant à notre mécanisme réduit de combustion du méthanol (Tableau VI.1), leur schéma réactionnel complet proposé pour décrire la chimie du soufre (Tableau VI.8 ; réactions (12) à (44)). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure VI-23. On constate que d'une part les profils de fraction molaire simulés sont pratiquement identiques à ceux obtenus avec notre mécanisme réduit et d'autre part on observe aucune modification du

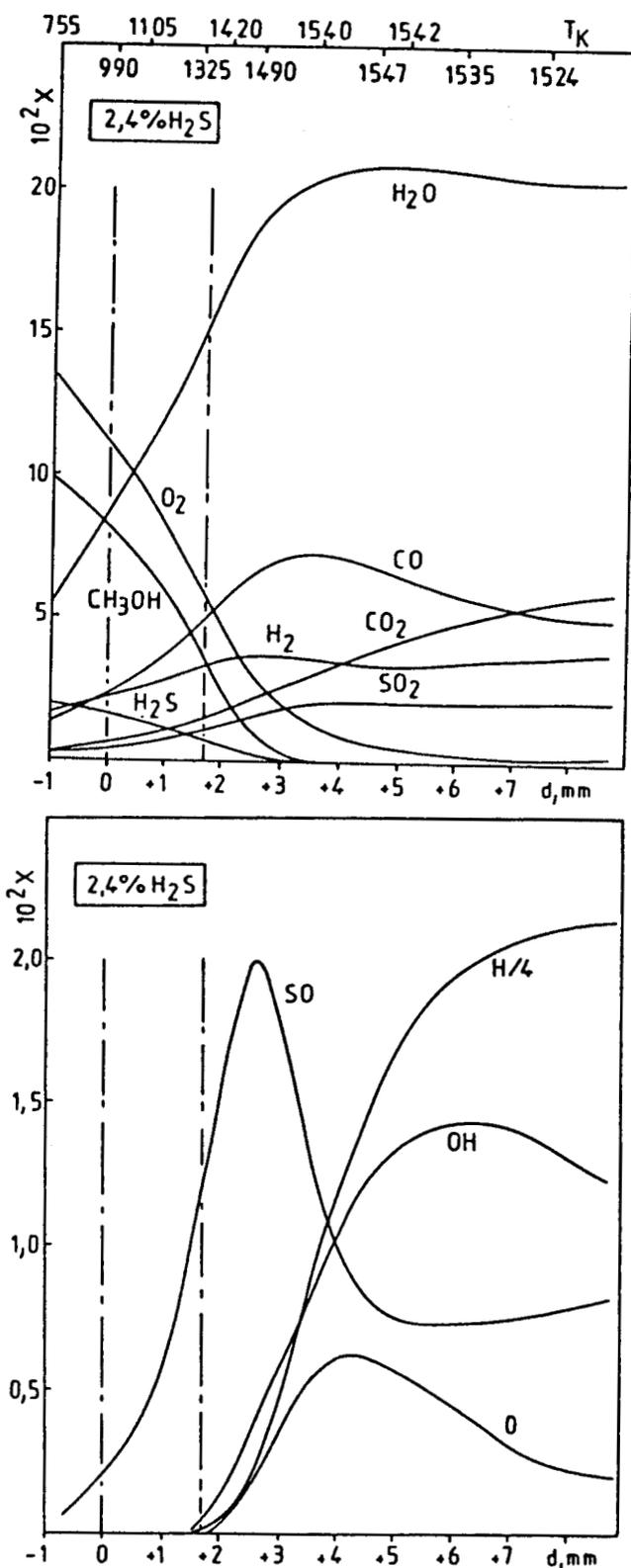


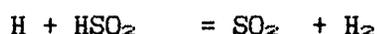
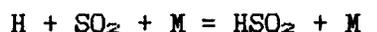
Figure VI-23 : Profils de fractions molaires simulés dans le cas de la flamme  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air stoechiométrique dopée par 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$ . Le mécanisme utilisé pour décrire la chimie du soufre est celui proposé par Zacchariah et Smith (1987).

profil d'hydrogène atomique. Dans ces conditions ce désaccord, que nous ne pouvons expliquer par la chimie, semble lié au modèle lui-même. Le programme de simulation de flamme développé par la Sandia (Kee et col., 1985) ne tient pas compte de la destruction des radicaux sur le brûleur ce qui pourrait être à l'origine des différences observées entre les fractions molaires expérimentales et simulées des radicaux H, O et OH non seulement dans le cas de la flamme stoechiométrique dopée par H<sub>2</sub>S mais également dans celui des autres flammes sans soufre étudiées au paragraphe II.

*δ - Influence de la quantité de H<sub>2</sub>S ajouté à la flamme.*

Sur la figure VI-24 nous avons représenté l'évolution des fractions molaires maximales expérimentales et simulées des espèces CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, SO, H, O et OH en fonction de la quantité de sulfure d'hydrogène ajouté. On constate que le modèle reproduit bien l'évolution expérimentale sauf en ce qui concerne l'atome d'hydrogène. Alors qu'expérimentalement on observe toujours une diminution de la quantité d'hydrogène atomique, le modèle prévoit d'abord une augmentation puis une décroissance à partir de 1,2% de sulfure d'hydrogène ajouté.

Pour tenter d'expliquer ce défaut du modèle proposé, nous avons introduit dans le mécanisme les réactions qui consomment de l'hydrogène



et pour lesquelles les données cinétiques ont été estimées par Wendt et col., (1983). Aucun effet significatif n'a été observé sur l'ensemble des profils. De plus ce désaccord subsiste également si on utilise le modèle de Zacchariah et Smith (1987). Au contraire Zacchariah et Smith (1987) ont constaté que la chimie de HSO<sub>2</sub> créait une diminution de la concentration en atome d'hydrogène d'un facteur 3 dans le cas des flammes riches H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. Ce désaccord important reste à expliquer.

Alors que SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> augmentent de façon continue avec le pourcentage de H<sub>2</sub>S ajouté on constate que l'oxyde de soufre n'apparaît que lorsqu'on a introduit environ 0,6% H<sub>2</sub>S. La limite de détection RPE ne nous permettant pas d'observer des fractions molaires de SO inférieures à 10<sup>-4</sup> il n'a pas été possible de suivre son évolution pour des quantités de soufre ajoutées plus petites que 0,8%.

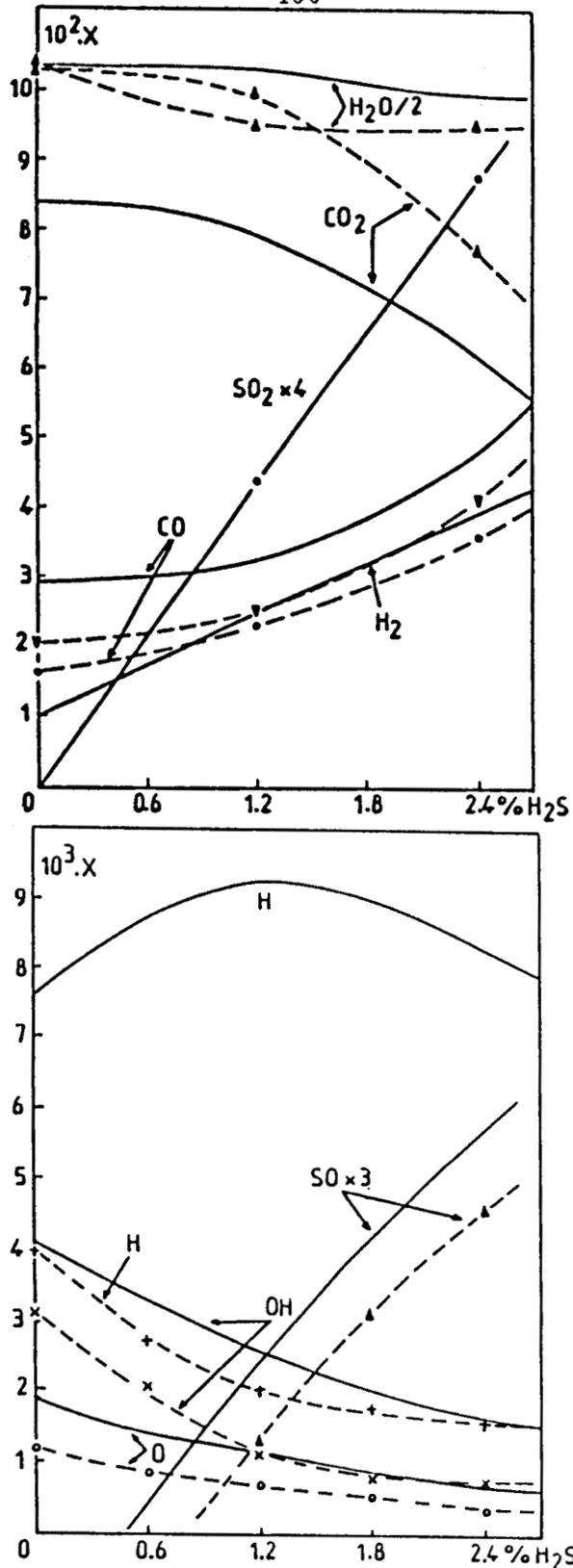


Figure VI-24 : Evolution des fractions molaires maximales des espèces détectées en fonction de la quantité de H<sub>2</sub>S ajouté à la flamme stoechiométrique : comparaison de l'expérience (pointillés) avec la simulation (traits pleins).

c) - Vitesses globales d'évolution des espèces  $R_k(z)$ .

$\alpha$  - Tests de calcul et bilans matière.

Les différents tests de calcul, envisagés dans le cas de la flamme stoechiométrique (Chap. VI-II-2-c- $\alpha$ ), conduisent aux relations suivantes lorsqu'on ajoute du sulfure d'hydrogène au mélange initial :

- $\sum_k dX_k(z)/dz < 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$
- $P/RT \mid \sum_k(z)M_k(z)V_k(z) \mid < 6 \cdot 10^{-9}$
- $\sum_k G_k(z) = 1$

Ces résultats totalement satisfaisants conduisent aux bilans matière en C, H, O et S représentés sur la figure VI-25 en terme de pourcentage de déviation par rapport au mélange initial dans le cas de la flamme stoechiométrique dopée par 1,2% et 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$ .

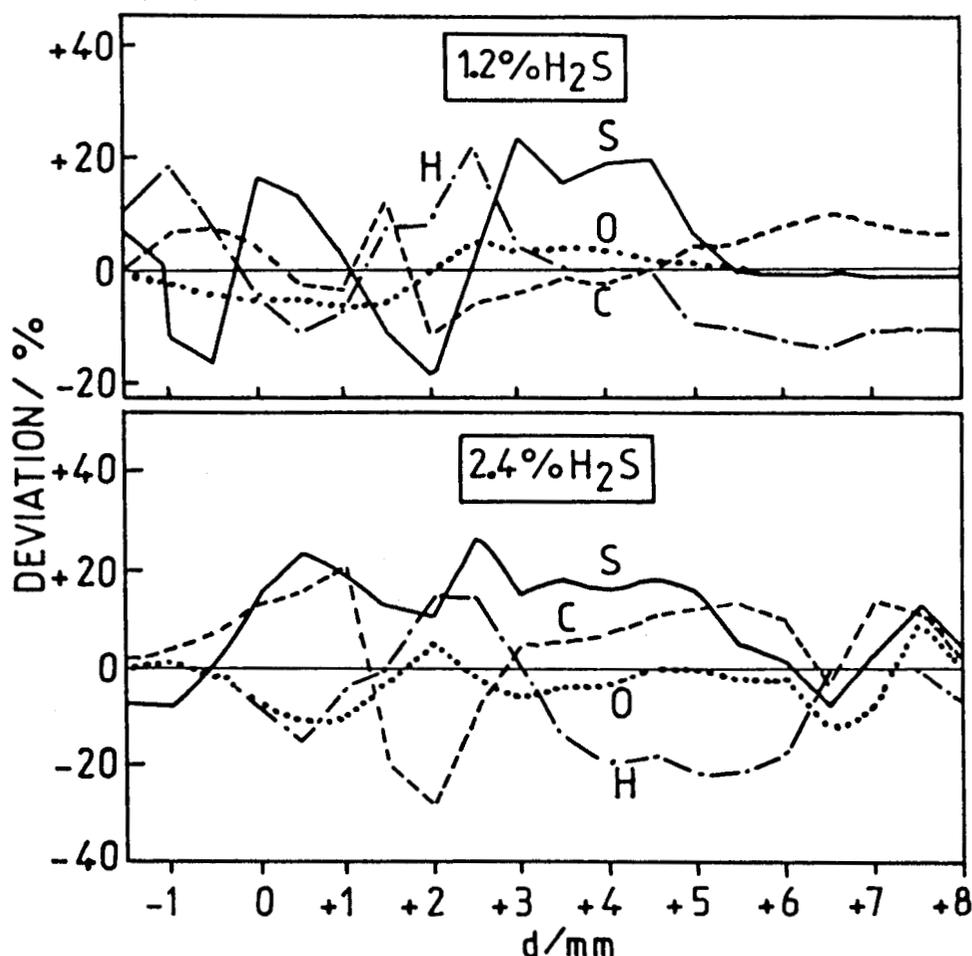


Figure VI-25 : Déviation des courbes de conservation des éléments C, H, O et S par rapport au mélange initial dans le cas de la flamme  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air stoechiométrique dopée par 1,2% et 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$ .

Les courbes de conservation des quatre espèces atomiques C, H, O et S montrent que l'erreur qui affecte les vitesses globales d'évolution des espèces est généralement inférieure à 20%. Etant donné la diminution importante de la température dans la zone de précombustion (190K à 330K) lorsqu'on ajoute le soufre, la diffusion thermique joue un rôle beaucoup moins prépondérant dans ce type de flamme ce qui conduit à des bilans matière bien meilleurs comparés à ceux des flammes CH<sub>3</sub>OH-Air non dopées.

*β - Comparaison des vitesses globales expérimentales et simulées.*

Les vitesses globales d'évolution  $R_k(z)$  expérimentales et simulées des espèces CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H, O, OH et SO sont présentées sur la figure VI-26 dans le cas de la flamme stoechiométrique dopée par 2,4% H<sub>2</sub>S. Les résultats obtenus dans le cas de la flamme dopée par 1,2% H<sub>2</sub>S ne font pas apparaître de différences importantes ; ils n'ont donc pas été représentés.

Lorsqu'on compare l'évolution des vitesses avec celle obtenue dans le cas de la flamme stoechiométrique sans soufre (Figure VI-9) on peut faire les constatations suivantes :

- Les réactions chimiques sont globalement retardées par l'addition du sulfure d'hydrogène : on constate que les vitesses globales ne commencent à varier qu'à environ 1 mm du front de flamme (Figure VI-26) alors que lorsque le soufre n'est pas présent, elles évoluent déjà dans la zone de précombustion à partir de  $d \approx - 0,75\text{mm}$  (Figure VI-9).

- La réactivité des atomes et des radicaux H, O et OH diminue fortement en présence de soufre. Cet effet est nettement marqué sur les vitesses globales maximales pour lesquelles on observe une diminution d'environ 60% dans le cas de l'atome d'hydrogène et de 80% dans le cas des espèces O et OH.

Dans le cas de flamme dopée par 2,4% H<sub>2</sub>S (Figure VI-26) les courbes  $R_k(z)$  ne font pas apparaître de différences importantes entre l'expérience et le modèle. On constate qu'un très bon accord est obtenu dans le cas des espèces soufrées H<sub>2</sub>S, SO et SO<sub>2</sub>. La vitesse globale de H<sub>2</sub>S atteint sa valeur minimale à environ 2mm du front de flamme et coïncide pratiquement avec la vitesse maximale de disparition du méthanol.

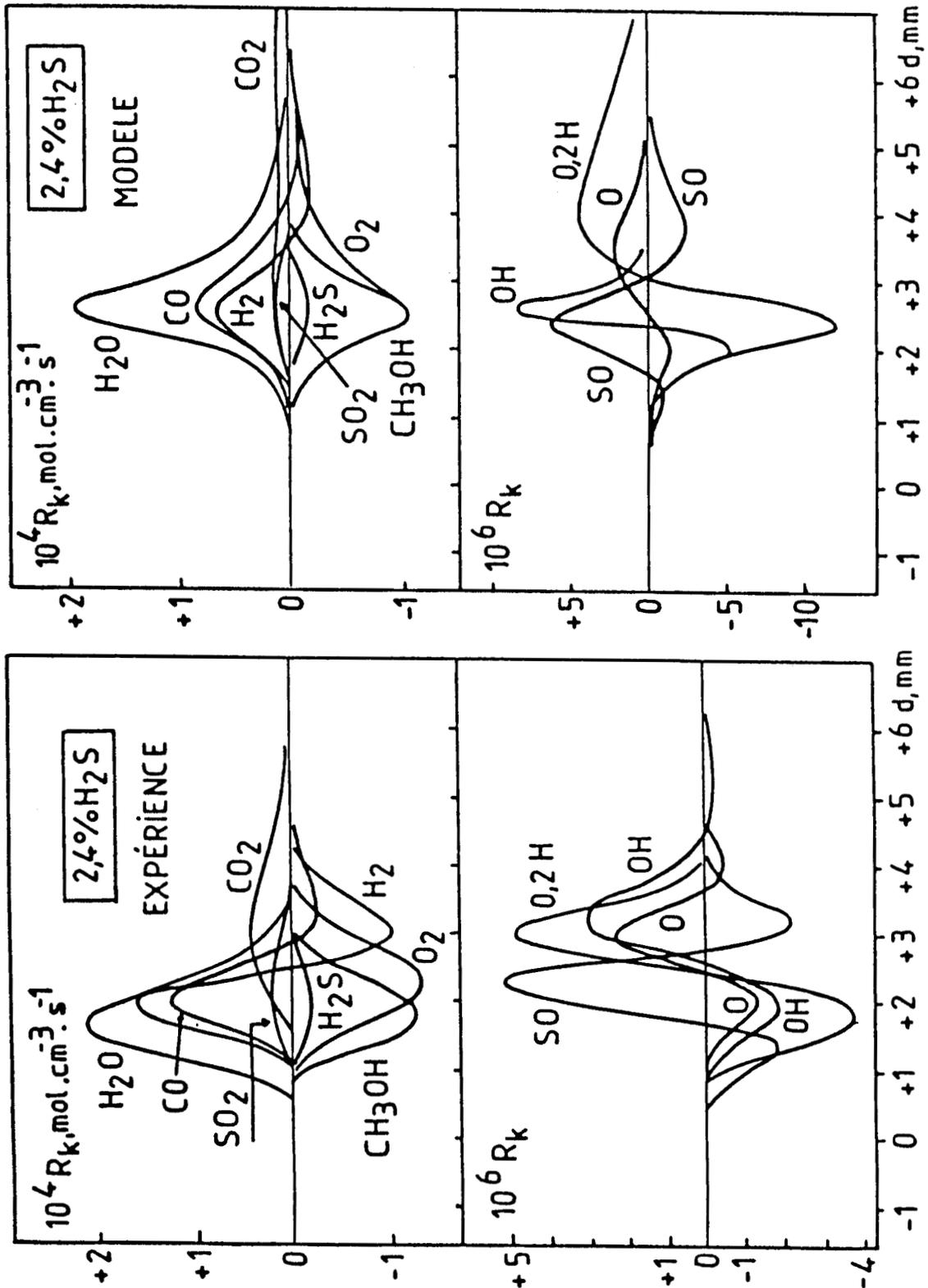


Figure VI-26 : Comparaison des vitesses globales d'évolution expérimentales (calculées par CALFLA) et simulées (calculées à partir des vitesses de formation et de disparition des espèces) obtenues dans le cas de la flamme CH<sub>3</sub>OH-Air stoechiométrique dopée par 2,4% H<sub>2</sub>S.

Les vitesses globales de H, O et OH diminuent d'abord et passent par un minimum avant d'augmenter rapidement : ce comportement indique, que dans la région comprise entre +0,5mm et +1,75mm là où le gradient de température est le plus grand, les radicaux sont plus rapidement consommés qu'ils ne sont produits. Dans le front de flamme, l'oxyde de soufre se comporte de la même façon mais sa vitesse est minimale plus rapidement que celle des autres radicaux ; on peut donc supposer qu'il y a une attaque directe de SO sur H<sub>2</sub>S. Dès que les concentrations des espèces H, O et OH deviennent importantes, l'oxyde de soufre disparaît en produisant SO<sub>2</sub>. R<sub>H</sub>, R<sub>O</sub> et R<sub>OH</sub> commencent à augmenter quand R<sub>SO</sub> diminue : leurs maximums étant liés aux valeurs minimales de R<sub>SO</sub> (et inversement) on peut penser que des liens étroits existent entre ces espèces. Le modèle et l'expérience prédisent bien une augmentation importante de la vitesse de formation de l'hydrogène moléculaire liée à l'accroissement important de la quantité d'H<sub>2</sub> formée à cause de l'addition de H<sub>2</sub>S. Le seul désaccord important est observé en postflamme dans le cas de l'atome d'hydrogène : le modèle prévoit une diminution lente de R<sub>H</sub> alors qu'à d ≈ 3mm les vitesses globales expérimentales de formation et de disparition de l'atome d'hydrogène sont égales et conduisent à une vitesse globale d'évolution quasiment nulle. Les différences observées entre les profils de fractions molaires expérimentaux et simulés de l'atome d'hydrogène permettent d'expliquer ce comportement, et elles sont encore plus marquées sur les vitesses globales d'évolution correspondantes.

**d) - Analyse chimique du mécanisme réduit proposé.**

Nous avons tout d'abord effectué une analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre afin de déterminer les réactions élémentaires les plus sensibles à l'évolution des espèces soufrées. L'analyse des chemins réactionnels a été effectuée sur toutes les espèces détectées et plus particulièrement sur les radicaux H, O et OH et les espèces soufrées H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et SO.

***α - Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre.***

Contrairement aux flammes méthanol-air, l'analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre effectuée sur les cinq espèces

soufrées  $H_2S$ ,  $SH$ ,  $S$ ,  $SO$  et  $SO_2$  fait apparaître des différences entre chacun des spectres de sensibilité. D'une part, les coefficients de sensibilité relatifs au sulfure d'hydrogène sont plus grands ( $\approx$  facteur 3 par rapport aux autres espèces) et d'autre part, hormis les réactions  $H_2S + H = SH + H_2$  (36) et  $H_2S + OH = SH + H_2O$  (38), chaque réaction sensible est spécifique à une espèce donnée. Ainsi alors que les réactions (36) et (38) jouent un rôle important sur le sulfure d'hydrogène, dans le cas du radical  $SH$  les réactions (38) et (40) sont prépondérantes. Dans le cas de  $SO$  et  $SO_2$ , la sensibilité des réactions (42), (44) et (45) est la plus grande. En ce qui concerne l'atome de soufre son spectre de sensibilité montre que les réactions (36), (38), (40) et (42) peuvent jouer un rôle significatif sur sa concentration. Dans ces conditions il est plus intéressant de calculer pour chaque réaction  $i$  le coefficient de sensibilité global  $S$  (Olsson et col., 1987 ; Olsson et Andersson, 1987) défini par la relation  $S = \sum_i |S_i|$ , et de représenter son évolution par rapport aux constantes de vitesse des réactions (35) à (47) du mécanisme décrivant la chimie du soufre (Tableau VI.8).

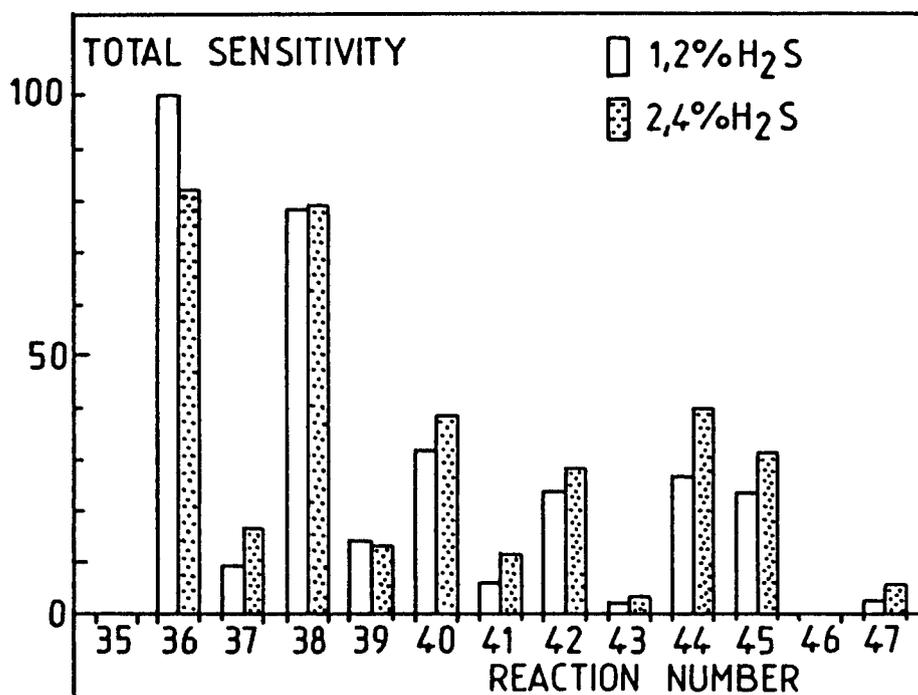


Figure VI-27 : Evolution du spectre de sensibilité global avec la quantité de sulfure d'hydrogène ajouté. Les coefficients sont donnés en pourcentage de sensibilité par rapport à la réaction la plus importante  $H_2S + H = SH + H_2$  (36).

Le spectre de sensibilité global (Figure VI-27) fait apparaître que les réactions qui ont la plus grande influence sur les concentrations des espèces soufrées sont, par ordre d'importance décroissante



Toutes ces réactions jouent un rôle important sur les espèces labiles H, O et OH.

### *$\beta$ - Analyse des chemins réactionnels.*

#### *- Réactions des espèces majoritaires non soufrées.*

*(Tableau VI.11).*

L'analyse des chemins réactionnels qui contrôlent l'évolution des espèces  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  a été envisagée sous deux aspects dans le tableau VI.11.

- Comparaison des vitesses globales d'évolution maximales ( $R_k$ ) avec celles de la flamme stoechiométrique ( $R_k^{\text{sto}}$ ).

- Contribution des différentes vitesses de réactions ( $W_k$ ) à la vitesse globale d'évolution maximale ( $R_k$ ).

La vitesse globale d'évolution du méthanol n'est pas modifiée par la présence du soufre. Alors que pour la flamme stoechiométrique les réactions  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (2) et  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$  (4) sont d'égale importance, la présence de sulfure d'hydrogène privilégie largement l'attaque des atomes d'hydrogène puisque la réaction (4) représente 70% de la vitesse de disparition du méthanol lorsqu'on ajoute 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$ .

La vitesse globale de consommation de l'oxygène moléculaire, peu modifiée par l'addition de soufre, est contrôlée par les réactions  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$  (8),  $\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$  (22),  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{O}$  (42) et  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  (25) qui représentent respectivement 55%, 30%, 12% et 3% de la vitesse maximale de disparition de  $\text{O}_2$  à  $d \approx 2,5\text{mm}$  lorsqu'on ajoute

INFLUENCE DU SULFURE D'HYDROGENE SUR LES ESPECES MAJORITAIRES.

: Espèce : $R_k/R_k^{=t_0}$ :		$V_k/R_k$													
: CH <sub>3</sub> OH :		: k = 2 :		: 4 :		:		:							
: $\phi=1,08$ :	1	: 0,45 :	0,52	:	:	:	:	:	:						
: +1,2%H <sub>2</sub> S :	1,05	: 0,36 :	0,60	:	:	:	:	:	:						
: +2,4%H <sub>2</sub> S :	0,92	: 0,26 :	0,70	:	:	:	:	:	:						
: O <sub>2</sub> :		: k = 8 :		: 22 :		: 25 :		: 29 :		: 31 :		: 32 :		: 42 :	
: $\phi=1,08$ :	1	: 0,76 :	0,51	: 0,09 :	-0,04	: -0,22 :	-0,10	: 0 :	:	:	:	:	:	:	:
: +1,2%H <sub>2</sub> S :	1,09	: 0,75 :	0,42	: 0,06 :	-0,04	: -0,20 :	-0,07	: 0,08 :	:	:	:	:	:	:	:
: +2,4%H <sub>2</sub> S :	1,01	: 0,69 :	0,37	: 0,06 :	-0,04	: -0,18 :	-0,05	: 0,15 :	:	:	:	:	:	:	:
: CO :		: k = 17 :		: 18 :		: 19 :		: 22 :		: 23 :		: 24 :		:	
: $\phi=1,08$ :	1	: 0,03 :	0,50	: 0,05 :	0,58	: -0,13 :	-0,04	:	:	:	:	:	:	:	:
: +1,2%H <sub>2</sub> S :	0,98	: 0,02 :	0,54	: 0,08 :	0,51	: -0,13 :	-0,03	:	:	:	:	:	:	:	:
: +2,4%H <sub>2</sub> S :	0,86	: 0,01 :	0,56	: 0,07 :	0,48	: -0,10 :	-0,03	:	:	:	:	:	:	:	:
: H <sub>2</sub> :		: k = 4 :		: 19 :		: 26 :		: 27 :		: 31 :		: 36 :		: 40 :	
: $\phi=1,08$ :	1	: 1,40 :	0,08	: -0,05 :	-0,97	: 0,53 :	0	: 0 :	:	:	:	:	:	:	:
: +1,2%H <sub>2</sub> S :	1,36	: 1,24 :	0,08	: -0,07 :	-0,89	: 0,41 :	0,06	: 0,16 :	:	:	:	:	:	:	:
: +2,4%H <sub>2</sub> S :	1,43	: 1,20 :	0,08	: -0,11 :	-0,93	: 0,35 :	0,13	: 0,29 :	:	:	:	:	:	:	:
: H <sub>2</sub> O :		: k = 2 :		: 5 :		: 14 :		: 27 :		: 32 :		: 38 :		:	
: $\phi=1,08$ :	1	: 0,22 :	0,02	: 0,49 :	0,22	: 0,05 :	0	:	:	:	:	:	:	:	:
: +1,2%H <sub>2</sub> S :	1	: 0,19 :	0,01	: 0,46 :	0,27	: 0,04 :	0,03	:	:	:	:	:	:	:	:
: +2,4%H <sub>2</sub> S :	0,88	: 0,17 :	—	: 0,43 :	0,32	: 0,03 :	0,05	:	:	:	:	:	:	:	:

Comparaison des vitesses globales d'évolution maximales ( $R_k$ ) avec celles de la flamme stoechiométrique ( $R_k^{=t_0}$ ) et contribution des vitesses des réactions ( $V_k$ ) à  $R_k$ .

Tableau VI.11

2,4% H<sub>2</sub>S. L'effet principal de l'addition de soufre est de diminuer la contribution des réactions (8) et (22) au profit d'une nouvelle étape de ramification  $S + O_2 = SO + O$  (42).

Il n'y a pas d'effet significatif de H<sub>2</sub>S sur le profil de vitesse de CO. On observe seulement une légère diminution de toutes les vitesses des réactions (18), (19), (22), (23) et (24) principalement liée à l'étalement de la réaction sur la zone réactionnelle et à l'abaissement de la température.

L'addition de sulfure d'hydrogène a un effet important sur l'hydrogène moléculaire. Lorsqu'on ajoute 2,4% H<sub>2</sub>S on observe en effet :

- Une augmentation très importante de R<sub>H<sub>2</sub></sub> (+43%) et des vitesses des réactions  $CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$  (4) et  $H_2 + OH = H_2O + H$  (27).

- Une contribution significative (27%) des réactions



à la formation de H<sub>2</sub> puisqu'elles contribuent respectivement pour 18% et 9% à la vitesse globale d'apparition de H<sub>2</sub>.

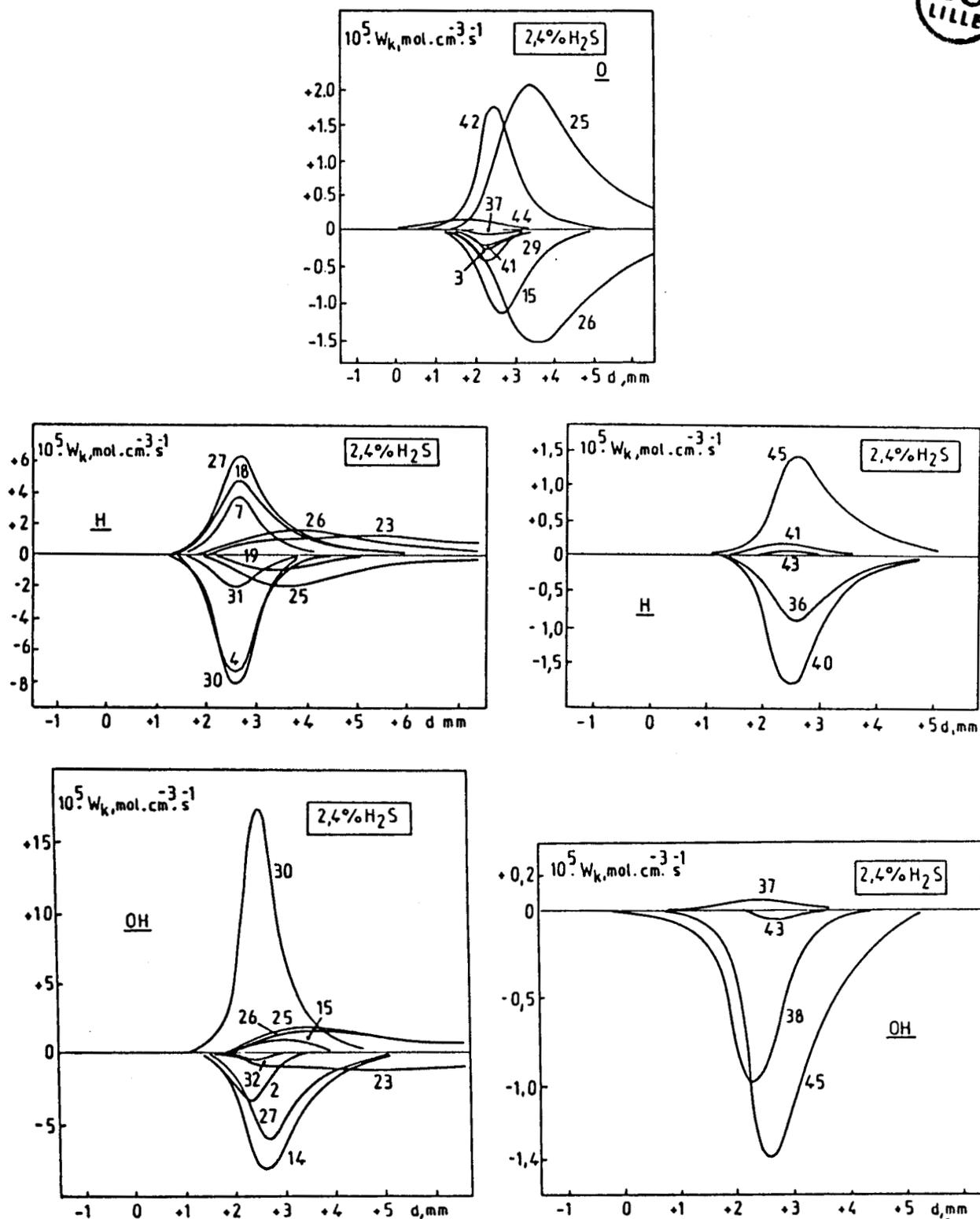
Dans le cas de l'eau, les réactions  $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$  (2),  $H_2 + OH = H_2O + H$  (27) et  $CH_2O + OH = CHO + H_2O$  (14) ont un comportement analogue à celui observé pour la flamme CH<sub>3</sub>OH-Air riche ( $\phi = 1,50$ ), la réaction (27) devenant prépondérante devant la réaction (2) ; la contribution des réactions  $CH_3OH + H = CH_3 + H_2O$  (5) et  $HO_2 + H = H_2O + O$  (32) devient négligeable. La seule réaction, qui met en jeu une espèce soufrée,  $H_2S + OH = SH + H_2O$  (38) contribue à 5% de la formation de H<sub>2</sub>O.

En conclusion on constate que l'effet créé par l'addition de H<sub>2</sub>S sur les espèces CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O correspond à celui observé lorsqu'on augmente la richesse du mélange méthanol-air. La modification la plus importante est obtenue sur le profil de H<sub>2</sub> pour lequel les réactions  $H_2S + H = SH + H_2$  (36) et  $SH + H = S + H_2$  (40) contribuent de façon significative à l'augmentation de la fraction molaire et de la réactivité.

- Réactions des radicaux H, O et OH .

(Figure VI-28).

Les profils de vitesses des réactions principales mettant en jeu les espèces H, O et OH sont représentés sur la figure VI-28 dans le cas de la flamme CH<sub>3</sub>OH-Air dopée par 2,4% H<sub>2</sub>S.



Chemins réactionnels responsables de l'évolution de H, O et OH dans une flamme  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air stoechiométrique dopée par 2,4%  $\text{H}_2\text{S}$

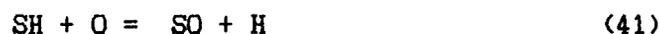
Figure VI-28

La formation de l'oxygène atomique (Figure VI-28a) intervient exclusivement (95%) par les processus de ramification



A partir de  $d = 2\text{mm}$  (à  $T = 1420\text{K}$ ) l'introduction du soufre dans la flamme privilégie largement la réaction  $S + O_2 = O + SO$  ( $k_{42}/k_{25} = 46$  et  $W_{O^{42}}/W_{O^{25}} \approx 3,5$ ). La contribution de la réaction  $SO + O_2 = + O$  (44) est alors faible ( $\approx 4\%$ ).

Ces réactions sont en compétition avec les réactions



qui contribuent respectivement à 44%, 26%, 16% et 10% de la destruction des atomes d'oxygène. La présence de soufre favorise la disparition des atomes d'oxygène par la réaction avec le formaldéhyde (15) plutôt qu'avec le radical hydroxyle (29) : ce comportement est analogue à celui observé dans la flamme riche  $CH_3OH$ -Air.

Dans les gaz brûlés, à partir de  $d = 4,5\text{mm}$ , les réactions de ramification (25) et (26) deviennent compétitives : la réaction  $H_2 + O = H + OH$  (26) devient légèrement prépondérante ce qui conduit à une diminution de la fraction molaire de l'atome d'oxygène. De plus on observe, par rapport à la flamme stoechiométrique  $CH_3OH$ -Air, une augmentation importante de  $W_{O^{25}}$  et  $W_{O^{26}}$  ( $\approx$  facteur 2) qui produit une consommation plus rapide de O.

Dans le cas de l'atome d'hydrogène (Figure VI-28b) le schéma réactionnel, constitué des réactions  $CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$  (4),  $CH_2OH + M = CH_2O + H + M$  (7),  $CHO + M = CO + H + M$  (18),  $H_2O + H = H_2 + OH$  (27),  $HO_2 + H = OH + OH$  (30) et  $HO_2 + H = H_2 + O_2$  (31) principalement responsables de son évolution, est peu affecté dans le front de flamme à partir de  $d > 1\text{mm}$ . En effet les réactions spécifiques des espèces soufrées,  $H_2S + H = SH + H_2$  (36),  $SH + H = H_2 + S$  (40) et  $SO + OH = SO_2 + H$  (45) ne

contribuent alors respectivement que pour 4,5% et 8,5% à sa vitesse de disparition et pour 8,5% à celle de formation. Dans cette zone leur influence est semblable à celle des réactions (26), (23) et (19), (25).

Dans la zone de postflamme la concentration en hydrogène est contrôlée par les réactions  $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$  (23),  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  (25) et  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H} + \text{OH}$  (26), mais dans ce cas le modèle ne reproduit pas l'évolution expérimentale observée (Figure VI-22). Comme mentionné précédemment au paragraphe II-d et par Dove-Warnatz (1983) il est particulièrement important, encore à l'heure actuelle, de connaître avec plus de précision les constantes de vitesse des réactions (23), (25) et (26).

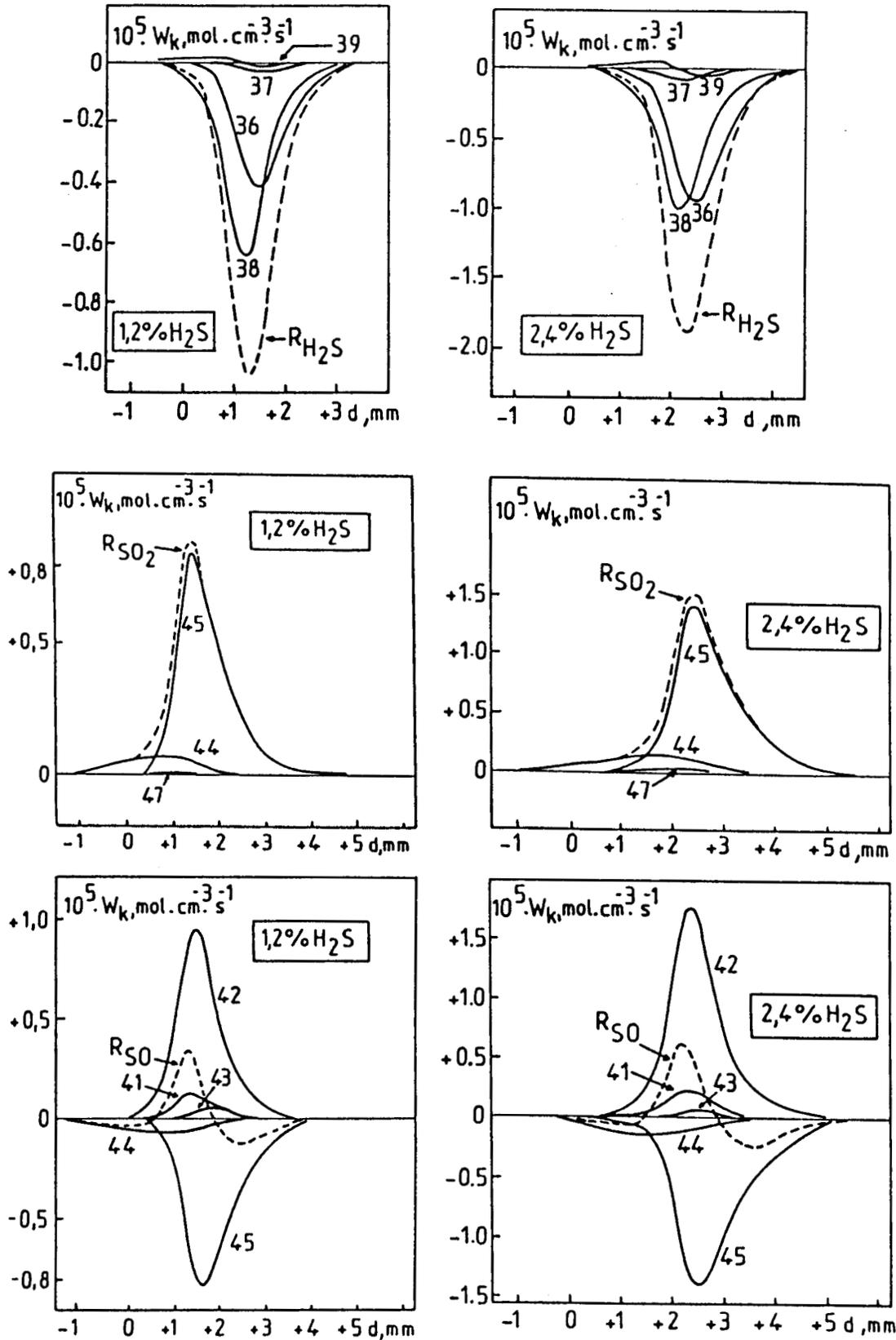
A la limite chaude du front de flamme, le mécanisme décrivant le comportement du radical hydroxyle est peu modifié par la présence du sulfure d'hydrogène (Figure VI-28c). On observe une diminution globale des vitesses des réactions  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  (2),  $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  (14) et  $\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$  (30). Les réactions  $\text{H}_2\text{S} + \text{OH} = \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$  (38) et  $\text{SO} + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}$  (45) ont pour principal effet de ralentir la formation de OH et contribuent à la diminution de sa concentration maximale. Au contraire, par rapport à la flamme non dopée (Figure VI-19) on remarque une augmentation importante (facteur  $\approx 2$ ) des vitesses des réactions (23), (25) et (26) qui conduit à une diminution plus rapide de la fraction molaire du radical OH dans les gaz brûlés.

- Réactions des espèces sulfurées.

(Figure VI-29).

Le sulfure d'hydrogène est consommé par décomposition thermique et par les réactions de propagation de chaîne avec les radicaux H, O et OH qui conduisent à la formation du radical SH.





Chemins réactionnels responsables de l'évolution de H<sub>2</sub>S, SO et SO<sub>2</sub> dans une flamme CH<sub>3</sub>OH-Air stoechiométrique dopée par 1,2% et 2,4% H<sub>2</sub>S

Figure VI-29

Dans le front de flamme la contribution de la réaction de recombinaison des radicaux SH,  $SH + SH = H_2S + S$  (39), à la formation de  $H_2S$  n'est pas significative. La figure VI-29a montre que les réactions (36) et (38) sont largement prépondérantes puisque totalement responsables de la consommation de  $H_2S$  quelle que soit la quantité de sulfure d'hydrogène ajouté à la flamme stoechiométrique. Alors qu'avec 1,2%  $H_2S$  c'est l'attaque par le radical hydroxyle (38) qui prédomine (60% de la consommation totale), lorsque la quantité de soufre ajouté augmente on observe que la vitesse de disparition de  $H_2S$  est beaucoup plus grande (multipliée par 2) et que les réactions (36) et (38) sont d'égale importance et consomment des quantités équivalentes de  $H_2S$  ( $W_{H_2S}^{36} \approx W_{H_2S}^{38} = -9.10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} = R_{H_2S}/2$  à  $d \approx 2\text{mm}$ ).

La figure VI-29b montre que les réactions



sont responsables de la formation du dioxyde de soufre  $SO_2$ . Leurs rôles respectifs sont nettement marqués suivant la zone réactionnelle de la flamme.

Dans les gaz frais et le front de flamme quand la température croît rapidement jusqu'à environ 1250K, pour les deux flammes dopées, la réaction (44) prédomine à cause des grandes quantités d'oxygène  $O_2$  présentes. Pour les deux flammes dopées par 1,2%  $H_2S$  et 2,4%  $H_2S$ , à des distances respectives de +0,5mm et +1mm de la limite froide du front de flamme, la vitesse de formation de  $SO_2$  par la réaction de SO avec  $O_2$  atteint sa valeur maximale au point d'inflexion du profil de fraction molaire de  $O_2$  (Figure VI-4).

A plus haute température ( $T > 1250\text{K}$ ) et en postflamme, c'est la réaction  $SO + OH = SO_2 + H$  (45) qui devient prépondérante. Elle représente alors 93% de la production totale de  $SO_2$  tandis que la contribution de la réaction (44) devient négligeable (6%).

L'analyse des vitesses des réactions mettant en jeu le **monoxyde de soufre** SO (Figure VI-29c) montre que sa chimie est contrôlée par les réactions





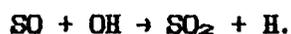
Leur importance relative dépend de la composition de la flamme et varie selon trois zones réactionnelles bien distinctes. On peut considérer que :

- Dans le front de flamme ( $0 < d < 1,5\text{mm}$ ) la consommation initiale du radical SO (Figure VI-26) intervient principalement par réaction avec  $O_2$  (réaction (44)) présent en grande quantité dans cette zone.

- A  $1,5\text{mm} < d < 3\text{mm}$ , la formation très rapide de SO s'explique exclusivement par le processus de ramification  $S + O_2 \rightarrow SO + O$  (42) alors que sa consommation, plus lente, a lieu principalement (93%) par l'intermédiaire de la réaction de transfert d'oxygène  $SO + OH = SO_2 + H$  (45).

- Dans les gaz brûlés ( $d > 3\text{mm}$ ) lorsque  $O_2$  est complètement consommé et qu'au contraire les radicaux hydroxyle sont présents en grande quantité, la disparition de SO par la réaction (45) devient prépondérante.

e) - Calcul de la constante de vitesse de la réaction



En tenant compte du mécanisme postulé pour la combustion du soufre (Tableau VI.8), l'évolution du dioxyde de soufre est décrite par les réactions (44) à (47). La modélisation, et notamment l'analyse des chemins réactionnels, a montré que la réaction  $SO + OH = SO_2 + H$  (45) contrôlait pratiquement entièrement la formation de  $SO_2$  alors que les réactions  $SO + O_2 = SO_2 + O$  (44),  $SO + O + M = SO_2 + M$  (46) et  $SO + SO + M = SO_2 + S + M$  (47) jouaient un rôle négligeable.

Etant donné que l'accord entre l'expérience et la modélisation est satisfaisant tant au point de vue des profils de fraction molaire que des vitesses globales d'évolution de  $SO_2$ , la modélisation constitue ici un outil supplémentaire et intéressant pour aider à la détermination des constantes de vitesse: elle permet en effet de mettre en évidence les réactions les plus importantes du mécanisme et de négliger les réactions les moins sensibles.

Dans les conditions expérimentales de la flamme stoechiométrique dopée par 2,4%  $H_2S$  (Figure VI-22), à partir de  $d \approx 2,25\text{mm}$ , dans le domaine

de température 1460K - 1540K, il est possible de calculer la constante de vitesse  $k_{45}$  de la réaction  $SO + OH = SO_2 + H$ . La vitesse globale d'évolution du dioxyde de soufre  $R_{SO_2}$  est donnée par la relation

$$R_{SO_2} = k_{45} [SO][OH] - k_{-45} [SO_2][H]$$

qui devient, en remplaçant  $k_{-45}$  par  $k_{45}/K_{45}$ ,

$$R_{SO_2} = \left[ \frac{P}{RT} \right]^2 k_{45} \left[ X_{SO}X_{OH} - \frac{X_{SO_2}X_H}{K_{45}} \right]$$

qui conduit à l'expression suivante pour  $k_{45}$

$$k_{45} = \left[ \frac{R}{P} \right]^2 T^2 R_{SO_2} / \left[ X_{SO}X_{OH} - \frac{X_{SO_2}X_H}{K_{45}} \right]$$

En utilisant la valeur de la constante d'équilibre  $K_{45}$  calculée par la thermodynamique, les fractions molaires expérimentales des espèces H, OH, SO et  $SO_2$  et les valeurs de  $R_{SO_2}$  données par CALFLA, il est possible de déterminer  $k_{45}$  dans le domaine de température, très limité, 1460K - 1540K.

Dans ce domaine de température  $k_{45}$  évolue peu et sa valeur moyenne calculée est égale à :  $k_{45} = (8,53 \pm 3,10) \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Il existe peu de données concernant cette réaction. La valeur choisie dans notre modèle est celle utilisée par Zacchariah et Smith (1987) et proposée par Schoefield en 1973.

$$k_{45} = 1,8 \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Jourdain et col. (1979) ont déterminé expérimentalement sa constante de vitesse à 298K en utilisant la technique du tube à écoulement rapide et la détection par résonance paramagnétique électronique :

$$k_{45} = (5,06 \pm 0,90) \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Muller et col. (1979) ont étudié, à 10 atmosphères, la composition des gaz brûlés de flammes  $H_2-O_2-N_2-eH_2S$  ; leur constante de vitesse est donnée à deux températures :

$$- \text{à } 300\text{K}, k_{45} = 5,8 \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$- \text{à } 2000\text{K}, k_{45} = 14 \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

La valeur à 2000K résulte d'une évaluation des auteurs à partir de valeurs expérimentales ou calculées à 298K à partir de la constante de vitesse inverse et de la thermodynamique.

La valeur que nous proposons semble être la première détermination de cette constante de vitesse à haute température.

#### IV - CONCLUSION

##### 1 - Flammes Méthanol-Air.

Un mécanisme chimique réduit comprenant seulement 18 espèces et 34 réactions réversibles, obtenu en simplifiant un schéma réactionnel plus complexe et en mettant à jour ses données cinétiques, permet de décrire la combustion du méthanol dans des flammes de prémélange basse pression (80 Torr) et dans le domaine de richesse  $0,82 < \phi < 1,5$ .

Un accord satisfaisant est obtenu entre l'expérience et le modèle en particulier pour les profils de fractions molaires et de vitesses globales d'évolution des espèces  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$  et  $\text{OH}$ . Pour l'atome d'hydrogène un désaccord important (facteur 3) est observé dans les gaz brûlés entre les fractions molaires expérimentales et simulées. Hormis les problèmes expérimentaux propres à notre technique d'échantillonnage, les incertitudes liées aux données cinétiques (facteurs d'incertitude compris entre 3 et 5) des réactions  $\text{CHO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ ,  $\text{CHO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$ , semblent expliquer cette différence qu'on observe également lorsqu'on utilise les modèles cinétiques de Westbrook-Dryer (1979, 1980) et de Dove-Warnatz (1983 ; Pauwels et col., 1989).

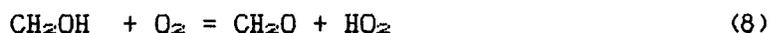
Dans le cas du modèle proposé, une analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre et de la contribution des différentes réactions à la formation et à la disparition des espèces détectées a permis de dégager les chemins réactionnels principaux du mécanisme.

##### - Première étape d'oxydation



- Conversion de CH<sub>2</sub>OH en CO

\* Formation du formaldéhyde



\* Formation du radical formyle



\* Formation de CO



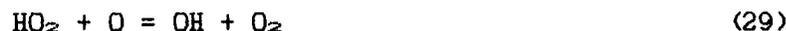
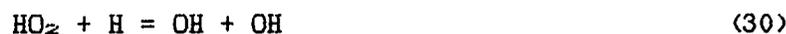
- Réactions du système H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>



- Conversion de CO en CO<sub>2</sub>



- Réactions de recombinaison



L'étude en fonction de la richesse de la flamme montre que

1 - Toutes les espèces étudiées ont une réactivité maximale dans les conditions stoechiométriques sauf pour H<sub>2</sub> qui présente la vitesse globale de formation la plus grande pour  $\phi = 1,50$ .

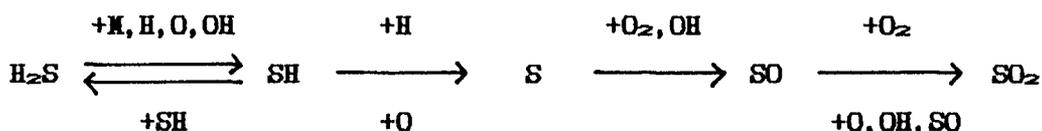
2 - L'augmentation avec la richesse des quantités de CO, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O formées s'explique par le rôle prépondérant joué par les réactions (4), (8), (18) et (14) dans la flamme la plus riche en méthanol aux dépens des réactions (2), (22) et (27).

3 - Les fractions molaires de O, OH et CO<sub>2</sub> passent par un maximum dans les conditions stoechiométriques alors que l'atome d'hydrogène H l'atteint pour une richesse plus grande de 1,3. A cause de l'importance des réactions (7), (18) et (27), H joue un rôle important sur la structure de la flamme pour des richesses comprises entre 1,3 et 1,5. La réaction (24) explique la formation de CO<sub>2</sub> dans le front de flamme et son évolution avec la richesse.

4 - Dans les gaz brûlés, l'état d'équilibre entre  $H_2$ -CO-CO<sub>2</sub> est atteint par les réactions (23), (25), (26) et (27) qui contrôlent l'évolution de toutes les espèces détectées.

**2 - Flamme Méthanol-Air stoechiométrique dopée par le sulfure d'hydrogène.**

Un schéma réactionnel réduit, constitué de 5 espèces chimiques soufrées impliquées dans 13 réactions réversibles



a été ajouté au mécanisme de combustion du méthanol pour décrire l'évolution des espèces CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H, O, OH et SO dans une flamme CH<sub>3</sub>OH-Air stoechiométrique dopée par 2,4% H<sub>2</sub>S.

L'addition de sulfure d'hydrogène à la flamme de méthanol crée

1 - Un déplacement de la flamme vers les gaz brûlés et une diminution de la température qui s'explique par l'endothermicité des réactions successives d'oxydation de H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub>.

2 - Sur les espèces CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O un effet comparable à celui observé lorsqu'on augmente la richesse de la flamme CH<sub>3</sub>OH-Air. L'augmentation de la quantité de H<sub>2</sub> formé s'explique notamment par les réactions de transfert d'hydrogène  $H_2S + H = SH + H_2$  (36) et  $SH + H = S + H_2$  (40).

3 - Une diminution de la vitesse de production et une consommation significative des radicaux H, O et OH dans les gaz brûlés due à une recombinaison plus rapide catalysée par le soufre ajouté.

4 - L'analyse des chemins réactionnels responsables de l'évolution de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et SO montre que

. Le sulfure d'hydrogène disparaît principalement par les réactions  $H_2S + H = SH + H_2$  (36) et  $H_2S + OH = SH + H_2O$  (38).

. La réaction  $SO + OH = SO_2 + H$  (45) contrôle totalement la formation du dioxyde de soufre. L'expression de sa constante de vitesse:

$k_{45} = (8,53 \pm 3,10) \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  a été déterminée dans le domaine de température 1460K - 1540K.

. La chimie du monoxyde de soufre est contrôlée par les réactions (41) à (45). Leur importance relative varie selon la zone réactionnelle : Dans le front de flamme la consommation initiale de SO intervient principalement avec  $\text{O}_2$  par la réaction  $\text{SO} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{O}$  (44).

A la limite chaude du front de flamme et jusqu'à  $d = 3\text{mm}$ , la formation très rapide de SO s'explique exclusivement par le processus de ramification  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{O}$  (42) alors que sa consommation, plus lente, a lieu principalement (93%) par l'intermédiaire de la réaction de transfert d'oxygène  $\text{SO} + \text{OH} = \text{SO}_2 + \text{H}$  (45).

Dans les gaz brûlés, lorsque  $\text{O}_2$  est complètement consommé et que les radicaux OH sont présents en grande quantité, la disparition de SO par la réaction (45) devient prépondérante.

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

L'étude à basse pression de flammes de prémélange méthanol-air, de richesse variant entre 0,82 et 1,50 et éventuellement dopées par le sulfure d'hydrogène, a été entreprise expérimentalement et par modélisation.

La méthode expérimentale utilise une sonde de prélèvement et combine la détection des produits moléculaires par chromatographie et des espèces réactives par résonance paramagnétique électronique en phase gazeuse ainsi que celle des températures par thermocouple. Pour réduire la destruction des espèces labiles à l'intérieur de la sonde un traitement spécifique de paroi est effectué. Une méthode originale d'extrapolation à pression nulle, validée par modélisation, est proposée pour déterminer la fraction molaire des espèces réactives détectées dans la flamme. Ceci augmente considérablement l'intérêt de la méthode initialement préconisée par Westenberg et Fristrom pour l'analyse de H et O dans les flammes. Pour tenir compte des pertes thermiques dues à la présence de la sonde, les profils de température sont mesurés dans les conditions de prélèvement des échantillons.

Deux méthodes numériques d'analyse de la structure de flamme ont été développées en utilisant la librairie de sous-programmes du compilateur chimique CHEMKIN et les bases de données thermodynamiques et de transport de la SANDIA.

- Le code de calcul CALFLA, que nous avons développé, permet, à partir des données expérimentales (fractions molaires et température), de comparer les vitesses globales d'évolution de chacune des espèces détectées dans la flamme avec celles calculées à partir d'un mécanisme chimique postulé.

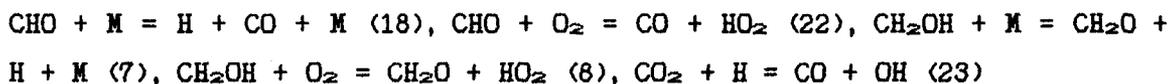
- La seconde approche consiste à modéliser les profils de fractions molaires des espèces à partir d'un mécanisme chimique. Le programme de modélisation de flamme en écoulement unidimensionnel PREMIX de la SANDIA a été utilisé. Une méthode numérique, combinant une intégration dépendant du temps et une méthode de Newton est employée pour résoudre les problèmes de valeurs aux limites.

Par des études de sensibilité et comparaison avec l'expérience, deux mécanismes simplifiés ont été obtenus par réduction du mécanisme général de Westbrook et Dryer de combustion du méthanol et du mécanisme de Zacchariah et Smith proposé pour la combustion de l'hydrogène en présence de SO<sub>2</sub>.

Le mécanisme de base à 18 espèces et 34 réactions inversibles doit être complété par 5 autres espèces et 13 réactions inversibles pour tenir compte des résultats obtenus en présence de soufre. Les constantes de vitesse des réactions les plus sensibles du mécanisme n'ont pas été "ajustées" ou "modifiées" pour faire correspondre de façon plus précise les résultats expérimentaux et simulés : les valeurs recommandées par le NBS ont été préférées bien que certaines d'entre elles n'aient pu être déterminées dans le domaine de température élevé des flammes.

Dans ces conditions ces mécanismes rendent compte, de façon relativement satisfaisante, de l'influence du facteur de richesse sur la formation des produits ainsi que des vitesses globales d'évolution des espèces.

Dans le cas des flammes non dopées, les analyses de sensibilité conduites sur les différents produits montrent que l'on peut définir un spectre de sensibilité quasiment identique pour les différentes espèces. Ce spectre met en jeu essentiellement les réactions suivantes :



dont l'importance relative varie sensiblement en fonction de la richesse.

En présence de composés soufrés un spectre global de sensibilité a dû être défini pour rendre compte de façon globale de l'influence des 13 réactions inversibles contenant les espèces soufrées sur les produits. Les réactions d'abstraction d'hydrogène par H et OH sur H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>S + H = SH + H<sub>2</sub> (36) et H<sub>2</sub>S + OH = SH + H<sub>2</sub>O (38), jouent un rôle prépondérant.

Les mécanismes réduits étant validés par comparaison avec les résultats expérimentaux, au niveau des profils de fractions molaires et des vitesses globales des espèces, une analyse fine des chemins réactionnels a pu être effectuée pour les différents composés détectés. Ces analyses montrent en particulier que la détermination des constantes de vitesses de certaines réactions élémentaires ne peut se faire que dans des cas très favorables. La valeur de la constante de vitesse de la réaction SO + OH →

$\text{SO}_2 + \text{H}$  a notamment été déterminée dans le domaine de température 1460K - 1530K :  $k = (8,53 \pm 3,10) \cdot 10^{13} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

D'autre part, les comparaisons effectuées avec d'autres mécanismes, en particulier celui de Dove-Warnatz, montrent que le mécanisme que nous proposons (réactions élémentaires et constantes de vitesse) est mieux adapté à décrire les phénomènes expérimentaux observés.

## REFERENCES

## REFERENCES

- Agkpo A., Sochet L.R. (1974). Electron spin resonance studies of gas phase oxidation reactions. The hydrogen-oxygen system at atmospheric pressure. *Comb. Flame*, 23, 47.
- Akrich R., Vovelle C., Delbourgo R. (1978). Flame profiles and combustion mechanisms of methanol-air flames under reduced pressure. *Combust. Flame*, 32, 171.
- Andersson L.L., Christenson B., Höglund A., Olsson J.O., Rosengren L.G. (1984). Structure of premixed laminar methanol-air flames : experimental and computational results. *Prog. Astronaut. and Aeronaut.*, 95, 164.
- Aronowitz D., Santoro R.J., Dryer F.L., Glassman I. (1978). Kinetics of the oxidation of methanol : experimental results semi-global modeling and mechanistic concepts. *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, 633.
- Azatyany V.V., Gershenson U.M., Sarkissyan E.N., Sachyan G.A., Nalbandyan A.B. (1970). Investigation of low-pressure flames of a number of compounds containing sulfur by the ESR method. *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, 989.
- Badachhape R.B., Kamarchik P., Conroy A.P., Glass G.P., Margrave J.L. (1976). Preparation of nonreactive surfaces for reaction-rate studies. *Int. J. Chem. Kinet.*, 23
- Balakhin V.P., Egorov V.I., Van Tiggelen P.J., Azatyany V.V., Gershenson Yu M., Kondratiev V.N. (1968). EPR study of atomic oxygen reactions in dilute carbon monoxide flames containing added hydrogen. *Kinetika o kataliz*, 9, 3, 676
- Barj M., Bridoux M., Crunelle-Cras M., Grase F., Sawerysyn J.P., Sochet L.R., Tourbez H. (1981). Space and time resolved investigations of combustion phenomena by emission and raman spectroscopy. *Prog. Astronaut. and Aeronaut.*, 76, 635.
- Barnard J.A., Bradley J.N. (1985). *Flame and Combustion. Second Edition.* Chapman and Hall.
- Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe T., Watson R.T. (1984). CODATA Task Group on Chemical Kinetics. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 1259.
- Baulch D.L., Drysdale D.D., Duxbury J., Grant S.J. (1976). *Evaluated kinetic data for high temperature reactions . Vol.3* (Butterworths, London).
- Bell K.M. Tipper C.F.H. (1957). The effect of surface on the slow combustion of methanol. *Trans. Faraday Soc.*, 53, 982.

Bennett J.E., Mile B., Summers R. (1970). Electron spin resonance of hydrogen atoms in a free-burning flame at atmospheric pressure. *Nature*, Vol. 225, 932.

Bernetz-Cambot J., Vovelle C., Delbourgo R. (1981). Flame structures of H<sub>2</sub>S-air diffusion flames. Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 777.

Bian J., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. (1986). Experimental study of the structure of an ammonia-oxygen flame. Twenty-first Symposium on Combustion, 953.

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1974a). Flame structure studies of CF<sub>3</sub>Br-inhibited methane flames. II. Kinetics and mechanisms. Fifteenth Symposium (International) on Combustion, 917

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1974b). Chemical flame inhibition using molecular beam mass spectrometry. Reaction rates and mechanisms in a 0.3 percent CF<sub>3</sub>Br inhibited methane flame. Bureau of Mines, RI 8029.

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1974c). Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes *Combust. Flame*, 23, 73.

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1976). Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. II. A critique of rate coefficient determinations. *Comb. Flame*, 26, 57.

Biordi J.C. (1977). Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 3, 151.

Biordi J.C., Lazzara C.P., Papp J.F. (1977). An examination of the partial equilibration hypothesis and radical recombination in 1/20 atm methane flames. Sixteenth Symposium (International) on Combustion, 1097.

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. (1960). *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, New York, 258.

Bittner J., Khose-Höinghaus K., Meier U., Kelm S., Just Th. (1988). Determination of absolute H atom concentrations in low-pressure flames by two-photon laser-excited fluorescence. *Combust. Flame*, 71, 41.

Bowman C.T. (1975). A shock-tube investigation of the high-temperature oxidation of methanol. *Combust. Flame*, 25, 343.

Bowman C.T., Dodge L.G. (1981). Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen sulfide behind shock waves. Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 971.

Brau C.C., Jonkman R.M., (1970). Classical theory of rotational relaxation in diatomic gases. *J. Chem. Phys.*, 52, 477.

Brégeon B.G., Kadirgan M.A.M., Lamy C. (1981). ESR determination of atomic hydrogen distribution in oxy-fuel flames burning at atmospheric pressure. Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 405.

Brown N.J. (1966). EPR spectrum of gas-phase sulfur atoms. *J. Chem. Phys.*, 44, 2827.

Brown N.J., Eberius K.H., Fristrom R.M., Hoyermann K.H., Wagner H. Gg. (1978). Low-pressure hydrogen/oxygen flame studies. *Combust. Flame*, 33, 151.

Brune W.H., Schwab J.J., Andersson J.G. (1983). Laser magnetic resonance, resonance fluorescence, and resonance absorption studies of the reaction kinetics of  $O + OH \rightarrow H + O_2$ ,  $O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$ ,  $N + OH \rightarrow H + NO$ , and  $N + HO_2 \rightarrow$  Products at 300K between 1 and 5 torr. *J. Phys. Chem.*, 87, 4503.

Burcat A. (1984). Thermochemical data for combustion calculations. *Combustion Chemistry* W.C. Gardiner, Ed., Springer-Verlag, New York, 455.

Carrier M., Devolder P., Pauwels J-F., Sochet L-R. (1987). A microcomputer-based data acquisition and analysis system. Application to EPR. *Comput. Chem.*, 11, 1, 25.

Carrier M., Pauwels J-F., Sochet L-R. (1984). Application of ESR techniques to the study of gas-phase oxidation and combustion phenomena. *Oxidation Communications*, 6, (1-4), 141.

Carrier M., Perche A. (1980). Simulation de réactions chimiques sur microordinateurs par la méthode de Monte Carlo. *Actes des Journées de Chimie Physique et Informatique*, Gif/Yvette, 162.

Carrier M., Sochet L.R. (1974). Etude par R.P.E des réactions d'oxydation des substances organiques en phase gazeuse. I. Méthode expérimentale. *J. Chim. Phys.*, 71, 1223.

Carrier M., Sochet L.R. (1975a). Detection by E.S.R. of peroxy radicals : the importance of radical - radical reactions in the slow oxidation of butane. *Comb. Flame*, 25, 309.

Carrier M., Sochet L.R. (1975b). Etude par R.P.E des réactions d'oxydation des substances organiques en phase gazeuse. II. Les radicaux peroxy et hydroperoxy dans l'oxydation des hydrocarbures supérieurs. *J. Chim. Phys.*, 72, 623.

Carrier M., Sochet L.R. (1977). A kinetic study of the reactivity of peroxy radicals in the oxidation of methane and higher hydrocarbons, using E.S.R. Spectroscopic analysis and the phenomena associated with an increase in temperature. *J. Chem. Research (S)*, 134 ; *(M)*, 1632.

Carrington A., Levy D.H. (1967). Electron resonance of free radicals in the gas phase. *J. Phys. Chem.*, 71, 2.

Carrington A., Levy D.H., Miller T.A. (1966). Electron resonance of electronically excited  $SO(^1\Delta)$  in the gas phase. *Proc. Roy. Soc. (London) A*, 293, 108.

Carrington A., Levy D.H., Miller T.A. (1967). Electron resonance of SO ( $^3\Sigma$ ) in the gas phase. Proc. Roy. Soc. (London) A, 298, 340.

Chapman S., Cowling T.G. (1970). The mathematical theory of non-uniform gases. Third Edition, Cambridge University Press, Cambridge.

Claesson O., Noda S., Yoshida H. (1983). ESR studies of bunsen-type methane-air flames. I. Effects of the entrainment and diffusion of secondary air on the chemical reactions in the flame. Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2559

Coffee T.P., Heimerl J.M. (1981). Transport algorithms for premixed, laminar steady-state flames. Combust. Flame, 43, 273.

Coffee T.P., Heimerl J.M. (1983). Sensitivity analysis for premixed, laminar, steady state flames. Combust. Flame, 50, 323.

Cooke D.F., Dodson M.G., Williams A. (1971). A shock-tube study of the ignition of methanol and ethanol with oxygen. Combust. Flame, 16, 233.

Corley T.L., Wendt O.L. (1984). Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulfur : II. Rich, CH<sub>4</sub>/He/O<sub>2</sub> flames. Combust. Flame, 58, 141.

Corre C., Minetti R., Pauwels J.F., Sochet L.R. (1989). About the structure of of a two-stage butane-air flame. Third International Seminar on Flame Structure, Alma-Ata, USSR.

Cullis C.F., Mulcahy M.F.R. (1972). The kinetics of combustion of gaseous sulphur compounds. Comb. Flame, 18, 225.

Curtiss C.F., Hirschfelder J.O. (1949). Transport properties of multicomponent gas mixtures. J. Chem. Phys., 17, 550.

Darabiha N., Giovangigli V. (1989). Vectorized computation of complex chemistry flames. High Performance Computing, Delhay J.L. and Gelende E. Editors, Elsevier Science Publishers, 273.

De Wilde E., Van Tiggelen A. (1968). Burning velocities in mixtures of methyl alcohol, formaldehyde or formic acid with oxygen. Bull. Soc. Chim. Belges, 77, 67.

Dove J.E., Warnatz J. (1983). Calculation of burning velocity and flame structure in methanol-air mixtures. Ber. Bunsen - Ges. Phys. Chem., 87, 1040.

Durie R.A., Johnson G.M., Smith M.Y. (1971). The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination in the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames. Combust. Flame, 17, 197.

Durie R.A., Matthews C.J., Smith M.Y. (1970). The catalytic formation of sulfur trioxide in fuel-rich propane-air flames. Combust. Flame, 15, 157.

Eberius K.H., Hoyermann K., Wagner H. Gg. (1973). Structure of lean acetylene-oxygen flames. Fourteenth Symposium (International) on Combustion, 147.

Fair R.W., Thrush B.A. (1968). Reaction of hydrogen atoms with hydrogen sulphide in the presence of molecular oxygen. *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1557.

Farquharson G.K., Smith R.H. (1980). Rate constants of the gaseous reactions  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{OH} + \text{OH}$ . *Aust. J. Chem.*, 33, 7, 1425.

Fenimore C.P., Jones G.W. (1965). Sulphur in the burnt gas of hydrogen-oxygen flames. *J. Phys. Chem.*, 69, 93.

Fristrom R.M., Westenberg A.A. (1965). *Flame structure*. Mc Graw-Hill Book Company.

Gardiner W. (1982). *La chimie des flammes*. Pour la science 4, 85.

Glovinski R., Larrouturou B., Teman R. (1985). Numerical simulation of combustion phenomena. *Proceedings, Sophia-Antipolis*.

Gordon S. McBride B.J. (1971). Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet Detonations, NASA SP-273.

Grcar. J.F., Kee. R.J., Smooke. M.D., Miller. J.A. (1986). A hybrid newton/time-integration procedure for the solution of steady, laminar, one-dimensional, premixed flames. *Twenty-first Symposium (International) on Combustion*, 1773.

Hamins A., Seshadri K. (1986). The influence of alcohols on the combustion of hydrocarbon fuels in diffusion flames. *Combust. Flame*, 64, 43.

Herry J.Y., Marchand A., Raphalen N.M., Tchen H. (1970). Mesure des concentrations atomiques par résonance paramagnétique électronique. *Méthodes physiques d'analyse, GAMS*, vol. 6 , n°1, 60.

Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. (1954). *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley and Sons, Inc., New York.

Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Campbell D.E. (1953a). The theory of flames and detonations. *Fourth Symposium (International) on Combustion*, 190.

Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Campbell D.E. (1953b). The theory of flame propagation. *IV.*, 57, 403.

Howard M.J., Smith I.W. (1983). The kinetics of radical-radical processes in the gas phase. *Prog. React. Kinet.*, 12, 2-3.

JANAF Thermochemical Tables, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. NSRDS-NBS 37*, (1971)

Johnson G.M., Matthews C.J., Smith M.Y., Williams D.J. (1970). Distribution of sulfur species in the burnt gas of fuel-rich propane-air flames. *Combust. Flame*, 15, 211.

Jourdain J.L., Le Bras G., Combourieu J. (1979). Kinetic study of some elementary reactions of sulfur compounds including reactions of S and SO with OH radicals. *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 569.

- Kadirgan M.A.N., Bregeon B.G., Lamy C. (1981). Détermination par résonance paramagnétique électronique des concentrations absolues en radicaux hydrogène dans différentes sections de flammes prémélangées propane-oxygène et hydrogène-oxygène. *J. Chim. Phys.*, 78 (3), 259.
- Kallend A.S. (1969). Effect of sulphur dioxide on equilibrium in hydrogen flames. *Combust. Flame*, 13, 324.
- Kallend A.S. (1972). Kinetics of the sulphur dioxide catalyzed recombination of radicals in hydrogen flames. *Combust. Flame*, 19, 227.
- Kee R.J., Miller J.A., Jefferson T.H. (1980). CHEMKIN : A general-purpose, problem-independent, transportable, fortran chemical kinetics code package. Sandia National Laboratories Report, SAND80-8003.
- Kee R.J., Grcar J.F., Smooke M.D., Miller J.A. (1985). A fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames. Sandia National Laboratories Report, SAND85-8240.
- Kee R.J., Dixon-Lewis G., Warnatz J., Coltrin M.E., Miller J.A. (1986). A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties. Sandia National Laboratories Report, SAND86-8246.
- Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. (1987). The chemkin thermodynamic data base. Sandia National Laboratories Report, SAND87-8215.
- Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A. (1983). A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities, and diffusion coefficients. Sandia National Laboratories Report, SAND83-8209.
- Kent J.H. (1970). A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples. *Combust. Flame*, 14, 279.
- Levy A., Merryman E.L. (1965). The microstructure of hydrogen sulphide flames. *Combust. Flame*, 229.
- Lovejoy E.R., Wang N.S., Howard C.J. (1987). Kinetic studies of the reactions of HSO with NO<sub>2</sub>, NO, and O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, 91, 5749.
- Lund C.M. (1978). HCT - A general computer program for calculating time-dependent phenomena involving one-dimensional hydrodynamics, transport, and detailed chemical kinetics. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-52504.
- Madden H.H. (1978). Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least-squares fit smoothing and differentiation of digital data. *Anal. Chem.*, 50, 1383.
- Mahnen G. (1973). Contribution à l'étude du mécanisme des déflagrations. Flammes éthylène-oxygène. Thèse de doctorat - Université Catholique de Louvain.

Martin R.J., Brown N.J. (1989). The importance of thermodynamics to the modelling of nitrogen combustion chemistry. *Comb. Flame*, 78, 365.

Mathur S., Tondon P.K., Saxena S.C. (1967). Thermal conductivity of binary, ternary and quaternary mixtures of rare gases. *Mol. Phys.*, 12, 569.

McDonald C.C; (1963). EPR spectra of SH, SD, and SO radicals in the gaseous state. *J. Chem. Phys.*, 39, 10, 2587.

McKenzie A., Mulcahy M.F.R., Steven J.R. (1973). Kinetics of decay of hydroxyl radicals at low pressure. *J. Phys. Chem.*, 59 (6), 3244.

Metghalchi M., Keck J.C. (1977). Laminar burning velocity of iso-octane-air, methane-air, and methanol-air mixtures at high temperature and pressure, Fall Meeting of the Eastern Section of the Combustion Institute, Hartford, USA.

Miller D., Frenklach M., (1983). Sensitivity analysis and parameter estimation in dynamic modeling of chemical kinetics. *Int. J. of Chem. Kinet.*, 15, 677.

Miller J.A., Mitchell R.E., Smooke M.D., Kee R.J. (1982). Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxidation of acetylene : comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments. *Nineteenth Symposium (International) on Combustion*, 181.

Miyauchi T., Mori Y., Imamura A. (1976). A study of nitric oxide formation in fuel-rich hydrocarbon flames : role of cyanide species, H, OH and O. *Sixteenth Symposium (International) on Combustion*, 1073.

Monchick L., Mason E.A. (1961). Transport properties of polar gases. *J. Chem. Phys.*, 35, p.1676.

Morse J.S., Cundy V.A., Lester T.W. (1989). Chemical species, temperature, and net reaction rate profiles of laminar carbon tetrachloride/methane/air flames. *Combust. Sci. and Tech.*, 66, 59.

Mulcahy M.F.R., Steven J.R., Ward J.C., Williams D.J. (1970). Kinetics of interaction of oxygen atoms with sulphur oxides. *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, 323.

Muller C.H., Schofield K., Steinberg M., Broida H.P. (1979). Sulfur Chemistry in flames. *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, 867.

Nalbandyan A.B. (1966). Study of the kinetics and mechanism of branched chain reactions in the gas phase. *Russian Chemical Reviews*, 35, 244

Noda S., Miura M., Yoshida H. (1980). EPR study on spatial distribution of reaction intermediates in a free-burning methane-air flame. *Communications to the editor. J. Phys. Chem.*, 84, 3143.

Noda S., Demise H., Claesson O., Yoshida H. (1984). Electron paramagnetic resonance studies on labile intermediates in a free-burning methanol-air flame. Effects of H<sub>2</sub>O and HBr additions. *J. Phys. Chem.*, 88, 2552.

Norton T.S., Dryer F.L. (1989). Some new observations on methanol oxidation chemistry. *Combust. Sci. and Tech.*, 63, 107.

Olsson J.O., Karlsson L.S., Andersson L.L. (1986). Addition of water to premixed laminar methanol-air flames : experimental and computational results. *J. Phys. Chem.*, 90, 1458.

Olsson J.M., Andersson L.L. (1987). Sensitivity analysis based on an efficient brute-force method, applied to an experimental  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  premixed laminar flame. *Combust. Flame*, 67, 99.

Olsson J.O., Olsson J.M., Andersson L.L. (1987). Lean premixed methanol flames : a computational study. *J. Phys. Chem.*, 91, 4160.

Paczko G., Lefdal P.M., Peters N. (1986). Reduced reaction schemes for methane, methanol and propane flames. Twenty-first Symposium (International) on Combustion, 739.

Papp J.F., Lazzara C.P., Biordi J.C. (1975). Chemical flame inhibition using molecular beam mass spectrometry : Computational Methods for Analyzing Flame Microstructure. Bureau of Mines, RI 8019.

Parker J.G. (1959). Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases. *Phys. of Fluids*, 2, 449.

Pauwels J.F., Carlier M., Sochet L.R. (1981). Couplage d'une technique d'échantillonnage sous basse pression à un chromatographe en phase gazeuse. *J. of Chrom.*, 211, 247.

Pauwels J.F., Carlier M., Sochet L.R. (1982). Analysis by gas-phase electron spin resonance of H, O, OH and halogen atoms in flames. *J. Phys. Chem.*, 86, 4330.

Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.R. (1986). An ESR study of labile species in methanol-air flames doped with hydrogen sulfide. *J. Phys. Chem.*, 90, 4377.

Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.R. (1988). Analysis of the structure of flames : experimental and modelling approaches. Tenth International Symposium on Gas Kinetics, Swansea, G.B.

Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.R. (1989). Experimental and numerical analysis of a low pressure stoichiometric methanol-air flame. *Combust. Sci. and Tech.*, 64, 97.

Pauwels J.F., Carlier M., Sochet L.R. (1989). Experimental and modelling study of a  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Air flame doped with  $\text{H}_2\text{S}$ . Third International Seminar on Flame Structure, Alma-Ata, USSR.

Pauwels J.F., Carlier M., Devolder P., Sochet L.R. (1990). Influence of equivalence ratio on the structure of low-pressure premixed methanol-air flames. *Combust. Flame*, sous presse.

Pauwels J.F., Carlier M., Sochet L.R. (1990). Modélisation de flammes de prémélange unidimensionnelles. Analyse de sensibilité et réduction de mécanismes. *J. Chim. Phys.*, 87, 583.

Peeters J., Mahnen G. (1973). Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames. Fourteenth International Symposium on Combustion, 133.

Peters N., Warnatz J. (1982). Numerical methods in laminar flame propagation. A GAMM-Workshop, Braunschweig ; Wiesbaden : Vieweg, 6.

Peters N., Williams F.A. (1987). The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames. *Combust. Flame*, 68, 185.

Peterson R.C., Laurendeau N.M. (1985). The emittance of Yttrium-Beryllium oxide thermocouple coating. *Combust. Flame*, 60, 279.

Pitz W.J., Wilk R.J., Westbrook C.K., Cernansky. (1988). Experimental and modeling study of the oxidation of n-butane at low and intermediate temperatures. Twenty-second Symposium (International) on Combustion, 279.

Puechberty D. (1980). Contribution à l'étude de la formation des oxydes d'azote à partir d'additif azoté dans une flamme d'hydrocarbure et d'oxygène. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rouen.

Revet J.M., Puechberty D. Cottureau M.J. (1978). A direct comparison of hydroxyl concentration profiles measured in a low-pressure flame by molecular-beam mass spectrometry and ultraviolet absorption spectroscopy. *Combust. Flame*, 33, 5.

Rouan J.P., Foulatier R., Vovelle C. (1984). Apparatus assembly for high-level water concentration sampling and gas chromatography analysis. *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, 17, 562.

Safieh H.Y., Vandooren J., Van Tiggelen P.J. (1982). Experimental study of inhibition induced by  $CF_3Br$  in a  $CO-H_2-O_2-Ar$  flame. Nineteenth Symposium (International) on Combustion, 117.

Savitzky A., Golay J.E. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.*, 36, 1627.

Sawerysyn J.P., Barj M., Bridoux M., Chapput A., Crunelle-Cras M. (1981). Time and space-resolved analysis of perturbations caused by a flame propagating through a gas mixture by c.w. laser multichannel raman spectroscopy. Eighteenth Symposium (International) on Combustion , 1703.

Seery D.J., Zabielski M.F. (1989). Comparisons between flame species measured by probe sampling and optical spectrometry techniques. *Combust. Flame*, 78, 169.

Sepehrad A., Marshall R.M., Purnell H. (1979). A simple preparation of stable, nonreactive surfaces for gas kinetic studies of reactions of hydrogen atoms. *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 411.

- Seshadri K., Trevino C., Smooke M.D. (1989). Analysis of the structure and mechanisms of extinction of a counterflow methanol-air diffusion flame. *Combust. Flame*, 76, 111.
- Smith S.R., Gordon A.S. (1956). Studies of diffusion flames. II. Diffusion flames of some simple alcohols. *J. Phys. Chem.*, 60, 1059.
- Smith O.I., Chandler D.W. (1986). An experimental study of probe distortions to the structure of one-dimensional flames. *Combust. Flame*, 63, 19.
- Smith O.I., Tseregounis S., Wang S.N. (1982). High-temperature kinetics of the reactions of  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  with atomic oxygen. *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 679.
- Smith O.I., Wang S.N., Tseregounis S., Westbrook C.K. (1983). The sulfur catalyzed recombination of atomic oxygen in a  $\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$  flame. *Combust. Sci. and Tech.*, 30, 241.
- Smooke M.D., Mattheij R.M.M. (1985). On the solution of non linear two-point boundary value problems on successively refined grids. *Appl. Numer. Math.*
- Smoot D.L., Hecker W.C., Williams G.A. (1976). Prediction of propagating methane-air flames. *Combust. Flame*, 26, 323.
- Sochet L-R. (1971). *La cinétique des réactions en chaînes. Fondements de la chimie moderne.* Dunod.
- Sochet L-R., Lucquin M., Bridoux M., Crunelle-Cras M., Grase F., Delhaye M. (1979). Use of multichannel pulsed raman spectroscopy as a diagnostic technique in flames. *Combust. Flame*, 36, 109.
- Steinier J., Termonia Y., Deltour J. (1972). Comments on smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure. *Anal. Chem.*, 44, 11.
- Stepowski D., Puechberty D., Cottureau M.J. (1981). Use of laser-induced fluorescence of OH to study the perturbation of a flame by a probe. *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, 1567.
- Strehlow R.A. (1984). *Combustion Fundamentals.* Mc Graw-Hill Book Company.
- Sugden T.M. (1962). Excited species in flames. *An. Rev. Phys. Chem.*, 13, 369.
- Taniguchi M., Yoshida H. (1987a). ESR and mass-spectrometric studies of methanol combustion. I. The correlation between labile and stable chemical entities in free-burning methanol-air flames under atmospheric pressure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1249.
- Taniguchi M., Yoshioka T., Yoshida H. (1987b). ESR and mass spectrometric studies of methanol combustion. II. Correlation between labile and stable chemical species in methanol-oxygen-argon flame at low pressure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1617.

Taniguchi M., Hirasawa N., Yoshida H. (1987c). ESR and mass spectrometric studies of methanol combustion. III. The effect of CS<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> additions on the concentration profiles of chemical species in a methanol-air flame. Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 2349.

Taniguchi M., Noda S., Yoshida H. (1987d). The ESR detection of N atoms in methane-air combustion flames doped with nitrogen compounds. Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 785.

Thorne L.R., Branch M.C., Chandler D.W., Kee R.J., Miller J.A. (1986). Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low-pressure flames. Twenty-first Symposium (International) on Combustion, 965.

Tinkham M., Strandberg M.W.P. (1955). Interaction of molecular oxygen with a magnetic field. Physical review, 97, 951

Tsang W., Hampson R.F. (1986). Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 3, 1087.

Tsang W. (1987). Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part. 2. Methanol. J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 3, 471.

Tsatsaronis G. (1978). Prediction of propagating laminar flames in methane, oxygen, nitrogen mixtures. Combust. Flame, 33, 217.

Tseregounis S.I., Smith O.I. (1983). Enhancement of fuel-nitrogen oxidation by fuel-sulphur in fuel rich flames. Combust. Sci. and Technol., 30, 231.

Tseregounis S.I., Smith O.I. (1984). An experimental investigation of fuel sulfur-fuel nitrogen interactions in low-pressure premixed flames. Twentieth Symposium (International) on Combustion, 761.

Vandooren J. (1976). Contribution à l'étude des déflagrations : flammes acétylène-oxygène et hydrogène-oxyde nitreux. Thèse de Doctorat - Université Catholique de Louvain.

Vandooren J., Balakhnin V.P., Van Tiggelen P.J. (1979). Mass spectrometric investigation of the structure of methanol flames. Sixth Symposium on Combustion Processes, Karpaez (Poland).

Vandooren J., Van Tiggelen P.J. (1981). Experimental investigation of methanol oxidation in flames : mechanisms and rate constants of elementary steps. Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 473.

Vandooren J., Oldenhove de Guertechin L., Van Tiggelen P.J. (1986). Kinetics in a lean formaldehyde flame. Combust. Flame, 64, 127.

Van Tiggelen A., Burger J. (1964). Oxydations et combustions. Propriétés des mélanges gazeux inflammables. Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des combustibles liquides, XIX, 3, 394.

Vovelle C., Foulatier R., Delbourgho R. (1971). Dispositif ponctuel de prélèvements d'échantillons gazeux à partir d'un milieu réactionnel et

d'introduction dans un chromatographe. Méthodes Physiques d'Analyse (GAMS), 4, 353.

Wagner H.W., Bonne U., Grever T. (1960). Zeitschrift für Physicalische Chemie (Frankfurt/Main), 26, 93.

Warnatz J. (1981). The structure of laminar alkane, alkene, and acetylene flames. Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 369.

Warnatz J. (1982). Influence of transport models and boundary conditions on flame structure. Numerical methods in flame propagation, Ed. N. Peters and J. Warnatz, Friedr. Vieweg and Sohn, Wiesbaden.

Warnatz J. (1983). Hydrocarbon oxidation at high temperatures. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 1008.

Warnatz J. (1984a). Combustion Chemistry, Gardiner J.R., W.C., Ed. ; Springer : New York.

Warnatz J. (1984b). Chemistry of high temperature combustion of alkanes up to octane. Twentieth Symposium (International) on Combustion, 845.

Wendt J.O.L., Wootan E.C., Corley T.L. (1983). Postflame behavior of nitrogenous species in the presence of fuel sulfur. I. Rich, moist, CO/Ar/O<sub>2</sub> flames. Combust. Flame, 49, 261.

Westbrook C.K., Creighton J., Lund C., Dryer F.L. (1977). A numerical model of chemical kinetics of combustion in a turbulent flow reactor. J. Phys. Chem., 81, 2542.

Westbrook C.K., Dryer F.L. (1979). A comprehensive mechanism for methanol oxidation. Combust. Sci. and Technol, 20, 125.

Westbrook C.K., Dryer F.L. (1980). Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures. Combust. Flame, 37, 171.

Westbrook C.K., Dryer F.L. (1981). Chemical kinetics and modeling of combustion processes. Eighteenth Symposium (International) on Combustion, 749.

Westenberg A.A. (1965). Intensity relations for determining gas-phase OH, Cl, Br, I, and free-electron concentrations by quantitative ESR. J. Phys. Chem., 43, 5, 1544.

Westenberg A.A. (1973). Use of ESR for the quantitative determination of gas phase atom and radical concentrations. Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, vol. 7, Part. 1, 23.

Westenberg A.A., De Haas N. (1964). Quantitative measurements of gas phase O and N atom concentrations by ESR. J. Chem. Phys., 40, 10, 3087.

Westenberg A.A., Fristrom R.M. (1960). Methane-oxygen flame structure. II. Conservation of matter and energy in the one-tenth atmosphere flame. J. American Chem. Soc., 64, 1393.

Westenberg A.A., Fristrom R.M. (1965). H and O atom profiles measured by ESR in C<sub>2</sub> hydrocarbon-O<sub>2</sub> flames. Tenth Symposium (International) on Combustion, 473.

Westley P., Herron J.T., Cvetanovic R.J. (1987). Compilation of chemical kinetic data for combustion chemistry. NSRDS-NBS 73, Part 1, Part 2.

Wheeler R. (1968). On radical recombination rates in SO<sub>2</sub>-doped flames. J. Phys. Chem., 72, 3359.

White J.N., Gardiner W.C., Jr. (1978). Thermochemical properties of the HSO radical. Chem. Phys. Lett., 583, 470.

Wilke C.R. (1950). A viscosity equation for gas mixtures. J. Chem. Phys., 18, 517.

Wiser W.H., Hill G.R. (1955). A kinetic comparison of the combustion of methyl alcohol and methane. Fifth Symposium (International) on Combustion, 553.

Yetter R., Eslava L.A., Dryer F.L., Rabitz H. (1984). Elementary and derived sensitivity information in chemical kinetics. J. Phys. Chem., 88, 1497.

Yetter R.A., Dryer F.L., Rabitz H. (1985). Some interpretive aspects of elementary sensitivity gradients in combustion kinetics modeling. Combust. Flame, 59, 107.

Zacchariah M.R., Smith O.I. (1987). Experimental and numerical studies of sulfur chemistry in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> flames. Combust. Flame, 69, 125.

## **ANNEXES**

## ANNEXE I

### ANALYSE DES PRODUITS MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Plusieurs dispositifs expérimentaux pour l'échantillonnage de gaz sous basse pression en vue d'une analyse chromatographique ont été décrits dans la littérature (Vovelle et col., 1971 ; Rouan et col. 1984). En effet l'utilisation des vannes à gaz proposées par les différents constructeurs ne permet pas en général d'effectuer des prélèvements à faible pression à cause des taux de fuites résiduelles qui ne sont absolument pas négligeables et du manque de sensibilité par suite de la faible quantité de matière qui est injectée.

Pourtant l'analyse des systèmes en cours de réaction, dans des conditions de pression et de température souvent critiques (réactions à températures élevées, flammes) nécessite que l'échantillonnage se fasse à plus basse température et sous basse pression afin de figer les réactions parasites et d'obtenir un échantillon représentatif du milieu à étudier. Il est alors indispensable de recueillir un volume important de gaz sous faible pression et de le comprimer avant de l'injecter dans le chromatographe.

Le dispositif que nous décrivons ici a été conçu et utilisé pour étudier la structure de flammes stabilisées sur brûleur en combinaison avec une analyse simultanée des atomes ou radicaux par résonance paramagnétique électronique. Il peut être utilisé pour l'analyse de tout autre système réactionnel stabilisé en phase gazeuse.

#### I - PRELEVEMENT ET INTRODUCTION DES ECHANTILLONS

##### 1 - Dispositif expérimental

Le schéma de principe du dispositif utilisé est représenté sur la figure 1. Il permet d'extraire sous faible pression dans un cylindre muni d'un piston une partie des gaz du milieu à analyser par l'intermédiaire de

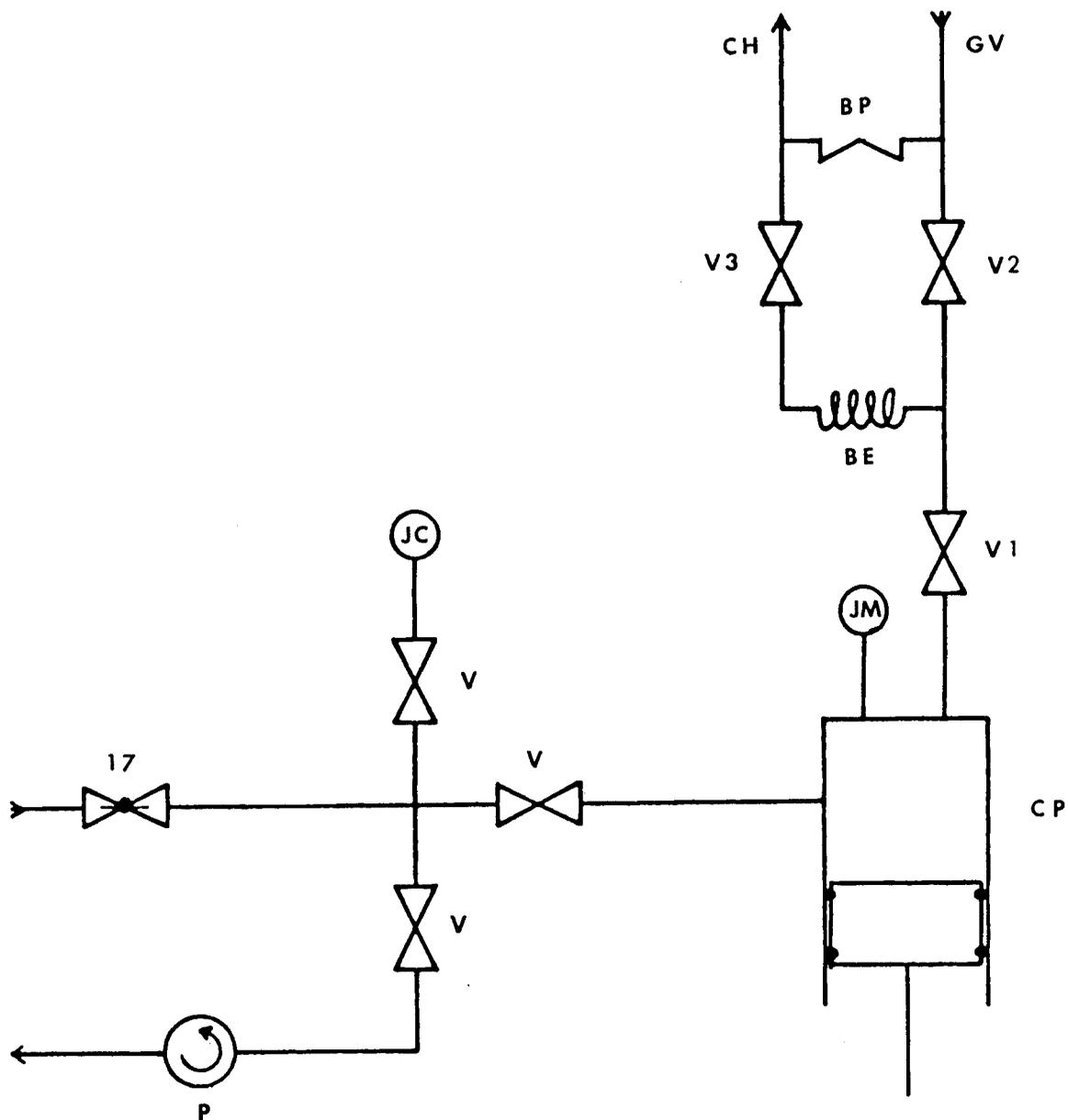
la sonde, de les comprimer dans une boucle d'échantillonnage puis de les injecter dans le système d'analyse chromatographique.

Le couplage du système de prélèvement (Figure II-1) au dispositif d'analyse par chromatographie est assuré par la vanne 17. Le dispositif comprend l'ensemble cylindre-piston (CP), la boucle d'échantillonnage (BE), les vannes  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  et les dispositifs de mesure des pressions (JC et JM).

Le cylindre en acier inoxydable de 100 mm de diamètre intérieur, de 700 cm<sup>3</sup> environ de volume utile est muni à chaque extrémité de deux flasques amovibles entre lesquelles se déplace le piston en téflon. Le guidage et le contrôle du mouvement de translation du piston est assuré par un vérin hydraulique. L'étanchéité lors du déplacement du piston dans le cylindre est assurée par deux joints toriques. En choisissant judicieusement la distance entre ces deux joints en relation avec le diamètre de l'orifice de remplissage latéral, on utilise le piston pour isoler le volume échantillonné avant compression. On évite ainsi de remplir le cylindre par l'autre flasque et d'utiliser une vanne d'arrêt qui augmente notablement le volume mort à la compression. Cette flasque comporte déjà la vanne d'isolement  $V_1$  et la jauge à membrane affleurante (JM). Il s'agit d'un capteur de pression absolu à jauges à semi-conducteur 0-15 p.s.i. (Precise Sensors Inc., N°. 70143).

Les vannes  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  permettent d'isoler la boucle d'échantillonnage (BE) et d'injecter son contenu (5cm<sup>3</sup>) dans le chromatographe. Par suite des différences de pression importantes (3 à 7 kg/cm<sup>2</sup>) pouvant régner de part et d'autre de ces vannes et afin de diminuer au maximum les volumes morts, nous avons utilisé des vannes à boisseau sphérique, testées à l'hélium, à taux de fuite négligeable et de petite dimension (Hocke 7122G4B). Ces pièces sont raccordées l'une à l'autre par des raccords Swagelok.

Le cylindre, les vannes ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ), la boucle d'échantillonnage et la jauge à membrane affleurante sont placés dans un compartiment isolant, bourré de laine de verre et chauffé à 120°C, ce qui supprime les risques de condensation des composés peu volatils lors de la compression.



17 - Vanne d'arrêt à boisseau  
V, V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> - Vannes à boisseau  
P - Pompe à palettes  
CP - Cylindre-Piston  
JC - Jauge de pression capacitive

JM - Jauge de pression à membrane  
affleurante  
BE - Boucle d'échantillonnage  
BP - By Pass  
GV - Gaz vecteur (He ou Ar)  
CH - Vers les chromatographes

Schéma du système de prélèvement et d'injection des échantillons gazeux.

Figure 1

## 2 - Mode opératoire.

Lorsque le vide est établi dans l'ensemble de l'installation et que le débit d'extraction est nul, la pression est de l'ordre de 3 à  $4.10^{-3}$  Torr avec un taux de fuite résiduel tout à fait négligeable. Lors de l'extraction en continu des gaz du milieu à analyser, la pression limite est fonction du débit molaire de fuite ; dans notre cas cette pression est voisine de  $4.10^{-2}$  Torr.

Afin d'augmenter la sensibilité de la détection, la prise d'échantillon se fait à pression plus élevée par fermeture de la vanne 13 (Figure II-1). Les vannes 17 et  $V_1$  étant ouvertes et le piston en butée vers le bas, la pression dans l'enceinte croît. Quand la pression de 10 Torr est atteinte, le système est isolé par fermeture de la vanne 17 et les gaz sont comprimés dans la boucle d'échantillonnage. Après fermeture de  $V_1$ , puis ouverture successive de  $V_2$  puis de  $V_3$ , l'échantillon à analyser qui est d'abord comprimé par le gaz porteur est entraîné par celui-ci sous pression élevée dans un chromatographe directement en tête de colonne.

Pour éviter des discontinuités et des interruptions dans l'écoulement du gaz porteur ainsi que d'importantes variations de pression dans les colonnes chromatographiques lors des opérations d'injection, qui se traduisent par des instabilités notables au niveau de la détection, nous utilisons un by-pass (BP) dont la perte de charge est environ 100 fois plus grande que celle de la boucle d'échantillonnage et qui assure un passage permanent du gaz porteur dans les chromatographes.

Le contrôle de la quantité de matière injectée est réalisé de deux façons : (1) soit en opérant à volume de compression constant et en mesurant la pression avant compression avec précision avec une jauge de pression capacitive Datamatrix modèle 600, 0-10Torr (JC) ; (2) soit en mesurant directement la pression par la jauge absolue à membrane affleurante (JM). La combinaison des deux méthodes permet de vérifier l'absence de condensation des produits lors de la compression.

## II - ANALYSE DES PRODUITS MOLECULAIRES.

Les échantillons sont extraits en continu par la sonde jusqu'à une pression de 10 Torr et injectés selon la méthode décrite précédemment

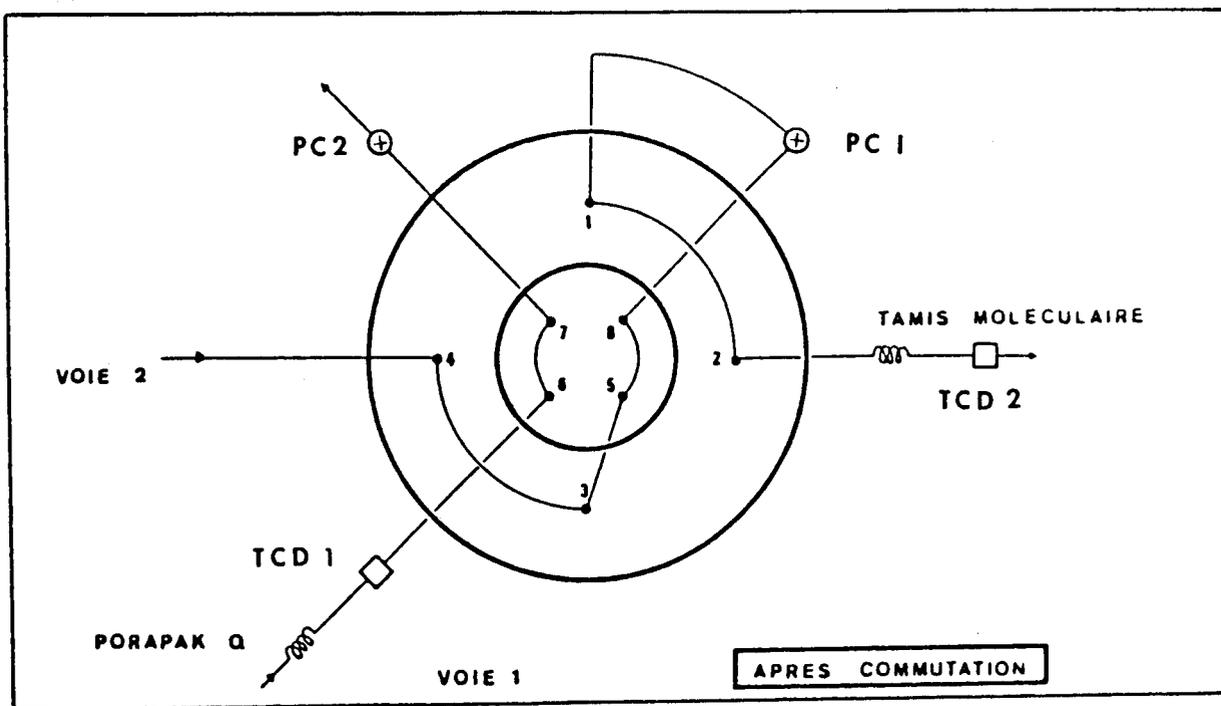
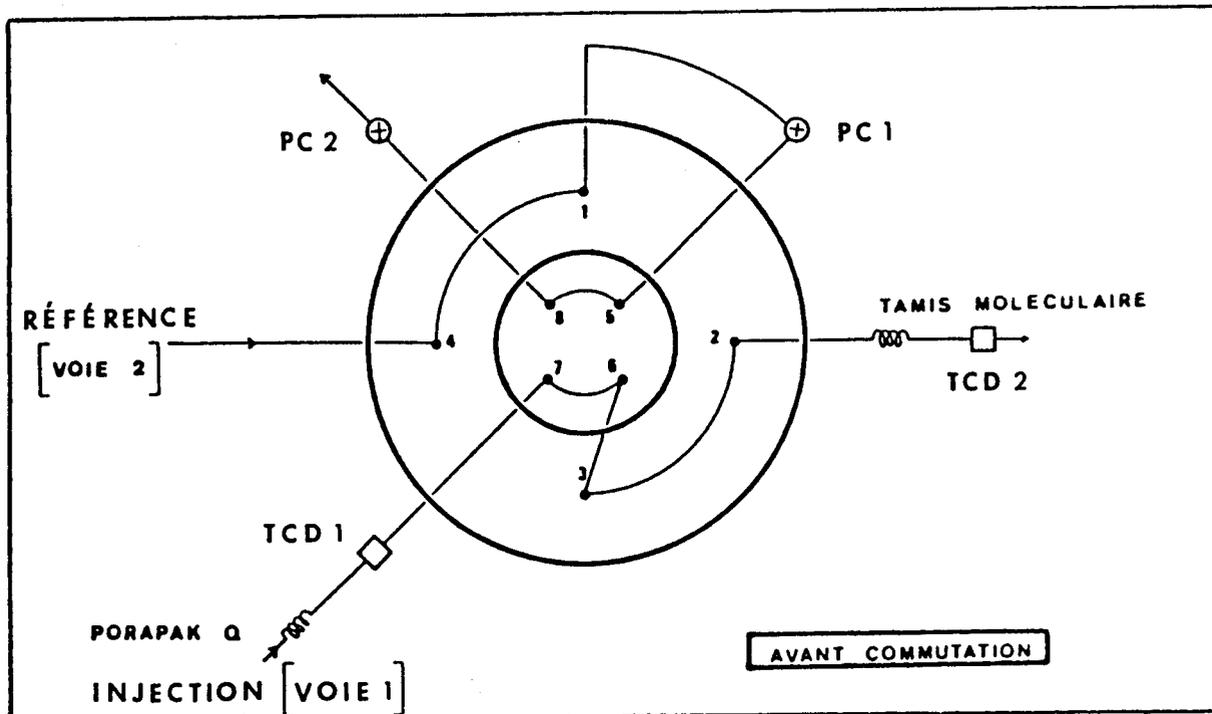


Schéma du système d'analyse chromatographique

Figure 2

dans deux chromatographes à catharomètre placés en série (Figure 2) et séparés par une vanne de commutation. Les colonnes utilisées sont une colonne de Porapak Q, 3,6m x 1/4in. maintenue à 105°C et une colonne de tamis moléculaire 5A, 4m x 1/4in. maintenue à 35°C.

Le premier chromatographe (Shimadzu GC 9A) permet de séparer CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>OH ; le second (Girdel 30) H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO.

La vanne de commutation (Valco type T) est installée entre les deux chromatographes pour éviter la pollution du Tamis Moléculaire par CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et pour séparer simultanément les produits sur les deux colonnes. Dans ces conditions l'échantillon à analyser est injecté lorsque le système d'analyse chromatographique se trouve dans la configuration schématisée sur la figure 2a. Lorsque le pic correspondant aux espèces H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO non séparés par la Porapak Q est détecté par le catharomètre TCD1, la vanne pneumatique commute ; le système d'analyse se trouve alors dans la configuration schématisée sur la figure 2b. La voie 1 permet la séparation et la détection de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH simultanément à celles de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO sur la voie 2 par le catharomètre TCD2 (Figure 3).

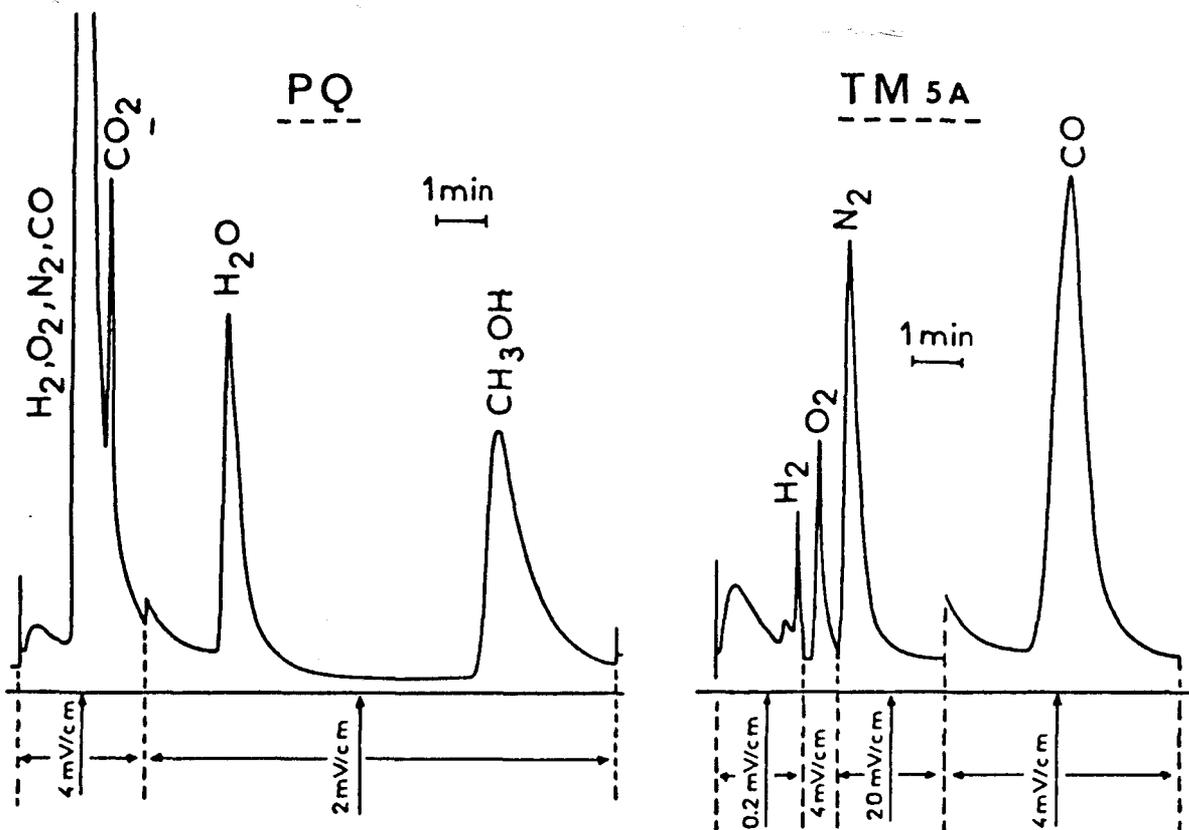


Figure 3 : Chromatogrammes types obtenus dans le cas d'une flamme CH<sub>3</sub>OH-Air ; Gaz vecteur : Hélium ; D<sub>100</sub> = 100 cm<sup>3</sup>/min.

Les pertes de charge (vannes Nupro SS-SS1) PC1 et PC2 sont réglées pour que les perturbations soient négligeables lors de la commutation.

La surface des pics est mesurée avec des intégrateurs Shimadzu CR3A. L'étalonnage, nécessaire à la mesure des fractions molaires des produits formés, est effectué en injectant différents mélanges synthétiques de fractions molaires voisines de celles observées dans les flammes.

La méthode permet de déterminer sans difficulté des fractions molaires de  $10^{-2}$  dans le mélange de 10 Torr et par conséquent dans la flamme (Pauwels et col., 1981). De plus, à cause des faibles quantités d'hydrogène dosées, nous avons fait une série d'analyses en utilisant l'argon comme gaz vecteur ce qui a permis un dosage dix fois plus précis pour l'hydrogène et une analyse beaucoup plus fine des profils d'hydrogène.

## ANNEXE I I

### LA RÉSONANCE PARAMAGNETIQUE ÉLECTRONIQUE EN PHASE GAZEUSE

#### I - PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR RPE ET APPAREILLAGE.

La Résonance Paramagnétique Electronique consiste en l'étude des transitions induites entre deux sous-niveaux Zeeman voisins, sous l'effet d'un champ de radiofréquence d'une certaine fréquence, appelée fréquence de résonance.

Considérons un atome d'hydrogène dans l'état fondamental  $^2S$ . Son moment angulaire orbital est nul, mais son spin électronique donne à l'atome un vecteur moment magnétique (en négligeant le spin nucléaire) dont l'expression est la suivante :

$$\vec{\mu} = - g \beta \vec{S}$$

où  $g$  = facteur spectroscopique

$\beta$  = magnéton de Bohr

et  $\vec{S}$  = vecteur spin électronique, tel que  $|\vec{S}| = 1/2$ .

En absence de champ extérieur, aucune direction spatiale n'est privilégiée pour  $\mu$  et toutes les directions du vecteur de spin ont la même énergie.

Quand un champ magnétique extérieur d'amplitude  $H$  est présent le long d'une direction spatiale ( $z$ ) fixée, le vecteur spin peut s'orienter suivant une position parallèle ou antiparallèle à l'axe ( $z$ ). L'effet du champ sur le niveau d'énergie de l'atome est de le déplacer d'une quantité d'énergie  $E_{\pm}$  telle que :

$$E_{\pm} = - \mu H = - \mu_z H$$

régié par l'équation :  $E_{\pm} = g\beta M_s H$  où le nombre quantique de spin électronique  $M_s$  peut prendre les valeurs  $+ 1/2$  et  $- 1/2$ . Cette division des niveaux d'énergie est bien connue sous le nom d'effet Zeeman.

La différence d'énergie entre les deux niveaux dégénérés est donnée par :

$$\Delta E = h \nu = g \beta H$$

de telle sorte que la possibilité de créer une transition entre eux par application d'une radiation électromagnétique de fréquence  $\nu$  est évidente. Une partie des électrons du niveau inférieur passe au niveau supérieur en absorbant de l'énergie du champ de microondes. En même temps, une partie des électrons du niveau supérieur passe au niveau inférieur en émettant un quantum d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Par conséquent, outre l'absorption d'énergie, a lieu une émission stimulée. Etant donné que la probabilité d'absorption et la probabilité d'émission stimulée sont égales, il en résulte que, pour que l'une des deux actions prédomine, les peuplements des deux niveaux d'énergie doivent être différents.

Comme en général, le nombre d'électrons du niveau inférieur d'énergie est plus grand que le nombre d'électrons du niveau supérieur, en présence du champ de microondes a lieu une absorption de Résonance Paramagnétique Electronique.

En utilisant les valeurs numériques de

$$\beta = \text{magnéton de Bohr} = 9,2732 \cdot 10^{-27} \text{ erg/gauss}$$

$$\text{et } h = \text{constante de Planck} = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$$

alors

$$H = \frac{h \nu}{g \beta} = \frac{0,71449 \nu}{g}$$

avec H en gauss (G) et  $\nu$  en Mégahertz (MHz).

Ainsi pour des fréquences de l'ordre de 90 à 100MHz, les transitions se produisent pour des champs de l'ordre de 3000 à 4000G bien que certaines espèces aient des transitions qui se produisent pour des champs beaucoup plus grands (supérieurs à 10000 gauss) dont l'équation n'est pas donnée simplement par l'équation précédente. L'interaction entre l'échantillon et la radiation se produit dans une cavité résonnante. Bien que la fréquence de résonance soit fixée par la géométrie de la cavité, la condition de

résonance propre à l'absorption de l'énergie de la radiation microonde est donnée par l'équation précédente.

Cette technique est différente des méthodes spectroscopiques conventionnelles où la fréquence de radiation varie pour obtenir le phénomène d'absorption. L'interaction avec la radiation qui crée la transition se fait entre la composante magnétique du champ radiatif oscillant et le moment dipolaire magnétique de l'atome ; c'est donc une transition dipolaire magnétique (H, O, Cl, Br). Pour des molécules ou des radicaux libres qui sont polaires, l'interaction peut se faire avec la composante électrique de la radiation pour donner une transition dipolaire électrique (OH, SO, SH, NO).

Nous utilisons un spectromètre VARIAN de type E109, une cavité cylindrique à large accès E 235 de type 102 de 25 mm de diamètre. La cavité cylindrique permet l'observation de transitions dipolaires magnétique et électrique sans qu'aucun nouveau réglage ne soit nécessaire pour la détection. En effet, dans une telle cavité, les champs hyperfréquents électrique et magnétique sont perpendiculaires l'un à l'autre : le long de l'axe de la cavité le champ magnétique est maximum et le champ électrique nul.

Pour réduire les problèmes d'accord entre la fréquence de la cavité résonnante et la fréquence du klystron, problèmes dûs à l'épaisseur et aux irrégularités du quartz, nous utilisons une sonde de prélèvement dont la partie centrale située à l'intérieur de la cavité présente une bonne symétrie de révolution et une épaisseur constante relativement faible (0,7 mm).

## II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES ESPECES PARAMAGNETIQUES DETECTEES.

Avant d'aborder la discussion du spectre de chacune des espèces il y a certaines remarques à faire sur les règles de sélection.

### 1 - Règles de sélection

Toutes les transitions mises en jeu sont régies par la règle de sélection sur le nombre quantique magnétique  $M$  (projection du moment angulaire total dans la direction fixée par le champ extérieur) du type :

$$\Delta M = \pm 1$$

de telle sorte que pour l'absorption de la radiation dipolaire (électrique ou magnétique) une composante du vecteur champ correspondant doit être perpendiculaire au champ magnétique extérieur (Westenberg, 1973).

Quand aucun spin nucléaire n'est présent, le moment angulaire est représenté par la lettre  $J$  et ainsi :

$$M = M_J$$

Avec la présence du spin nucléaire  $I$ ,  $J$  et  $I$  se couplent pour donner le moment angulaire total (représenté par la lettre  $F$ ) et dans le cas de champs radiatifs faibles donnant un effet Zeeman peu important par rapport au couplage hyperfin (dû au spin nucléaire), le nombre quantique  $M_F$  est bien représentatif ; la règle de sélection devient alors :

$$\Delta M_F = \pm 1$$

Dans la limite des champs forts,  $J$  et  $I$  ne sont pas couplés l'un et l'autre et ils interagissent alors séparément avec le champ extérieur, de sorte que  $M_F$  n'est plus tellement approprié.  $M_I$  et  $M_J$  restent alors bien définis et les règles de sélection sont :

$$\Delta M_J = \pm 1$$

$$\Delta M_I = 0$$

Bien qu'il y ait  $(2J + 1)$  valeurs de  $M_J$  et  $(2I + 1)$  valeurs de  $M_I$ , le nombre total de raies spectrales, pour  $I$  et  $J$  donnés, est égal à :

$$2J(2I + 1)$$

quoique certaines raies puissent être dégénérées.

### 2 - Cas de l'atome d'hydrogène.

L'état fondamental, d'intérêt principal, est l'état  $^2S_{1/2}$  tel que :  
 $J = 1/2$  avec un spin nucléaire  $I = 1/2$ .

Les valeurs permises pour  $F$  ( $F = I + J$ ),  $I + J$ , ...,  $|I - J|$  sont alors :

$$F = 1, 0.$$

Dans un champ magnétique, le niveau  $F = 1$  se divise en 3 niveaux caractérisés par :  $M_F = 0, \pm 1$  tandis que le niveau  $F = 0$  a seulement un niveau possible caractérisé par  $M_F = 0$ .

Il y a 2 transitions  $\Delta M_F = + 1$  permises qui sont du type transition dipolaire magnétique.

Dans la zone des champs magnétiques élevés, elles sont caractérisées par:

$$M_I = 1/2, M_J = -1/2 \text{ ---} \rightarrow 1/2$$
$$\text{et } M_I = -1/2, M_J = -1/2 \text{ ---} \rightarrow 1/2$$

L'écart entre les raies est indépendant de la fréquence et vaut :

$$H_B - H_A = 510 \text{ G}$$

Cependant dans la plupart des cas, les raies peuvent être aisément localisées en utilisant les relations approximatives (Westenberg, 1973).

$$H_A \approx 0,3568 \gamma - 275$$

avec  $H_A, H_B$  en gauss et  $\gamma$  en MHz

$$H_B \approx 0,3568 \gamma + 235$$

Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

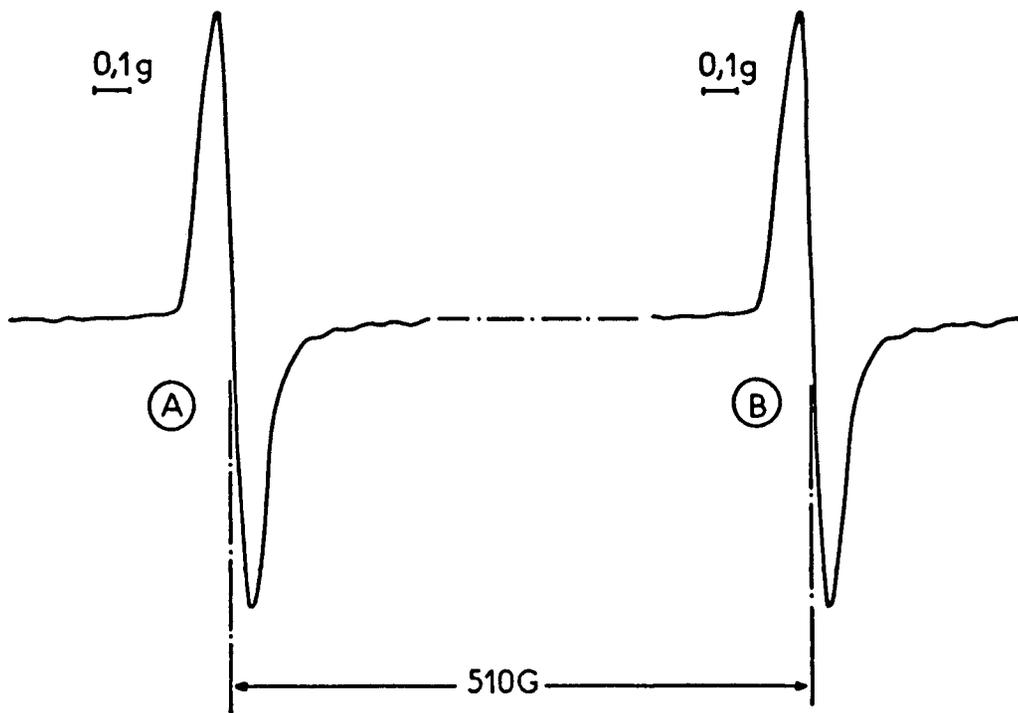


Figure 1 : Les deux raies du spectre de l'atome d'hydrogène H localisées respectivement à 2869 gauss et 3379 gauss et observées par décharge microonde dans la vapeur d'eau sous très faible pression.

### 3 - Cas de l'atome d'oxygène.

L'état fondamental est  $^3P_2$ , avec les états  $^3P_1$  et  $^3P_0$  de populations également appréciables à température ambiante.

Le spin nucléaire étant nul, le spectre se compose de quatre raies principales provenant des transitions entre niveaux M de l'état fondamental  $^3P_2$  suivantes :

$$\begin{array}{l} M_J = \quad 1 \text{ ---} \rightarrow 2 \\ \quad \quad 0 \text{ ---} \rightarrow 1 \\ \quad \quad -1 \text{ ---} \rightarrow 0 \\ \quad \quad -2 \text{ ---} \rightarrow -1 \end{array}$$

Ces 4 raies sont centrées à :  $H = 0,476 \text{ V}$ .

Il y a un éclatement de 0,6 gauss, dû à un faible effet Zeeman de second ordre.

Il y a aussi deux raies latérales, d'intensité plus faible, correspondant à des transitions entre niveaux M dans le premier état excité  $^3P_1$  :

$$M_J = 0 \text{ ---} \rightarrow 1 \text{ (en dessous) et } -1 \text{ ---} \rightarrow 0 \text{ (au-dessus)}$$

situées à 5,4 gauss de part et d'autre du champ central.

L'état  $^3P_0$  ne donne pas de phénomène d'absorption car  $J = 0$ .

Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

### 4 - Cas des atomes de chlore et de brome.

Les atomes de chlore et de brome ont un état fondamental  $^2P_{3/2}$ . Chaque isotope de l'atome de chlore est caractérisé par quatre groupes de trois raies. Dans le cas de l'isotope  $^{35}\text{Cl}$ , chaque groupe ( $M_I = 3/2, 1/2, -1/2$  et  $-3/2$ ) est séparé par un champ magnétique de l'ordre de 110 gauss et les différentes raies sont distantes l'une de l'autre d'environ 15 gauss. Le spectre RPE de l'isotope  $^{37}\text{Cl}$  est équivalent mais entre chaque groupe l'écart est de 90 gauss, et de 12 gauss entre les raies d'un même groupe. L'intensité relative des spectres de chacun des isotopes est de l'ordre de 3 et correspond au taux d'abondance naturelle des isotopes (Westenberg, 1965, 1973).

Des spectres similaires sont observés dans le cas de l'atome de brome. L'abondance pratiquement équivalente des isotopes  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  donne un ensemble de 24 raies dans un large domaine de champ magnétique compris entre 4000G et 6000G.

Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

### 5 - Cas de la molécule d'oxygène.

La molécule d'oxygène est considérée comme un radical libre à cause de ses deux spins électroniques non appariés.

Dû au couplage entre le spin électronique et le moment angulaire moléculaire de rotation (Tinkham et Strandberg, 1955), son spectre RPE. est excessivement riche et complexe. Les raies sont identifiées par le nombre quantique de rotation  $K$  et le moment angulaire total  $J$  qui donne pour les valeurs de  $K$  :  $K = \pm 1$  (étant donné que le spin électronique  $S = 1$ ).

Tous les états  $K$  et  $J$  sont mélangés, bien que le couplage principal se fasse entre les 3 valeurs de  $J$  d'une valeur donnée de  $K$ . Les transitions observées intéressantes sont du type :  $\Delta M_J = 1$ , avec quelques transitions du type  $\Delta M_J = 0$  détectables à plus faible intensité. La localisation des raies dépend de la fréquence  $\nu$  du champ magnétique de référence, de  $d\nu/dH$  (donnés dans les tables) par la relation empirique (Westenberg, 1973) :

$$H(\nu) = H(9477) + (\nu - 9477)/(d\nu/dH) \text{ (avec la référence } \nu = 9477 \text{ MHz).}$$

Les raies les plus intenses ont été notées : raies C, E, G... (Figure 2).

Les transitions sont du type dipolaire magnétique.

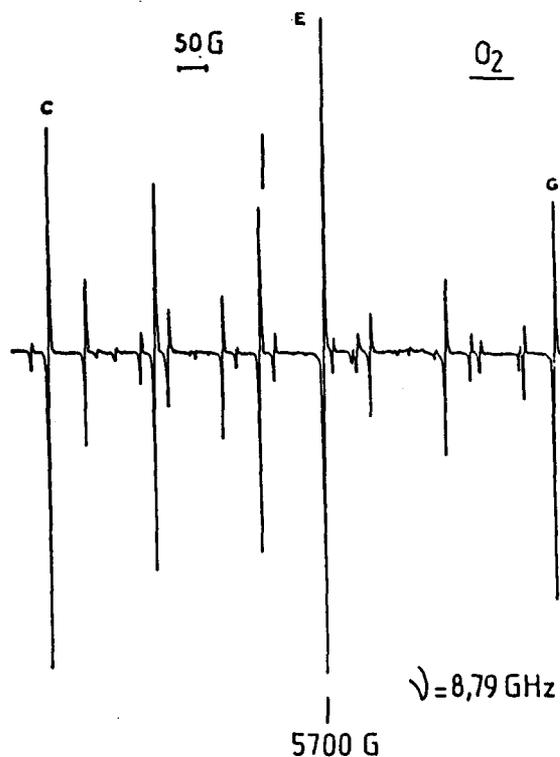


Figure 2 : Partie du spectre RPE de l'oxygène moléculaire  $O_2$  de l'air faisant apparaître les raies principales C, E et G et obtenu à  $p = 1,5$  Torr.

## 6 - Cas du radical hydroxyle OH.

Le radical hydroxyle OH a un état fondamental inversé de sorte que le niveau  $J = 3/2$  le plus bas de l'état électronique  ${}^2\Pi_{3/2}$  se trouve au-dessous du niveau le plus bas de l'état électronique  ${}^2\Pi_{1/2}$  (Westenberg, 1965, 1973).

Les raies correspondent à des transitions dipolaires électriques entre les doublets  $\Lambda$  de signes opposés, la contribution dipolaire magnétique étant négligeable. Les raies principales sont constituées par deux triplets A et B du type  $- \text{---} \rightarrow +$  de l'état rotationnel  $J = 3/2$ .

Les triplets A et B s'étendent sur environ 20 gauss et sont centrés approximativement à :

$$H \approx (\nu - 1666)/1,309$$

c'est-à-dire théoriquement à  $H = 5448$  gauss pour  $\nu = 8780$  MHz

## 7 - Cas du radical SO.

Le radical SO (Mc Donald, 1963 ; Carrington et col., 1966, 1967 ; Westenberg, 1973) est constitué de quatre raies A, B, C, D caractéristiques de l'isotope  ${}^{32}\text{SO}$  dans son état  $3\Sigma^-$ . Les raies correspondent à des transitions dipolaires électriques entre les niveaux Zeeman caractérisés par un moment angulaire total  $J = 1$  et un nombre quantique de rotation  $K = 1 \text{ ---} \rightarrow 2$ . Les transitions observées sont du type  $\Delta M_J = 0$  aussi bien que  $\Delta M_J = \pm 1$ .

La localisation des raies est donnée par la relation (Westenberg, 1973):

$$H(\nu) = H(9375) + (\nu - 9375)/(d\nu/dH)$$

(avec la référence 9375 MHz).

Nous avons pu observer les raies A, B, C localisées respectivement à 2819 gauss, 4604 gauss et 5905 gauss alors que la formule ci-dessus nous donnerait des localisations à 2826 gauss, 4613 gauss et 5918 gauss (pour  $\nu = 8790$  MHz). La localisation de la raie D de SO, prévue à 9093 gauss par la relation précédente, n'a pu être obtenue expérimentalement, les limites du spectromètre utilisé (champ magnétique maximum : 8000 gauss) ne permettant pas sa détection.

## 8 - Cas du radical SH.

Le spectre RPE du radical SH est du même type que celui du radical hydroxyle OH. Il est caractérisé par deux groupes de trois doublets

très bien résolus correspondant à des transitions dipolaires électriques de l'état  $^2\pi_{3/2}$ ,  $J = 3/2$  (Mc Donald, 1963 ; Westenberg, 1973).

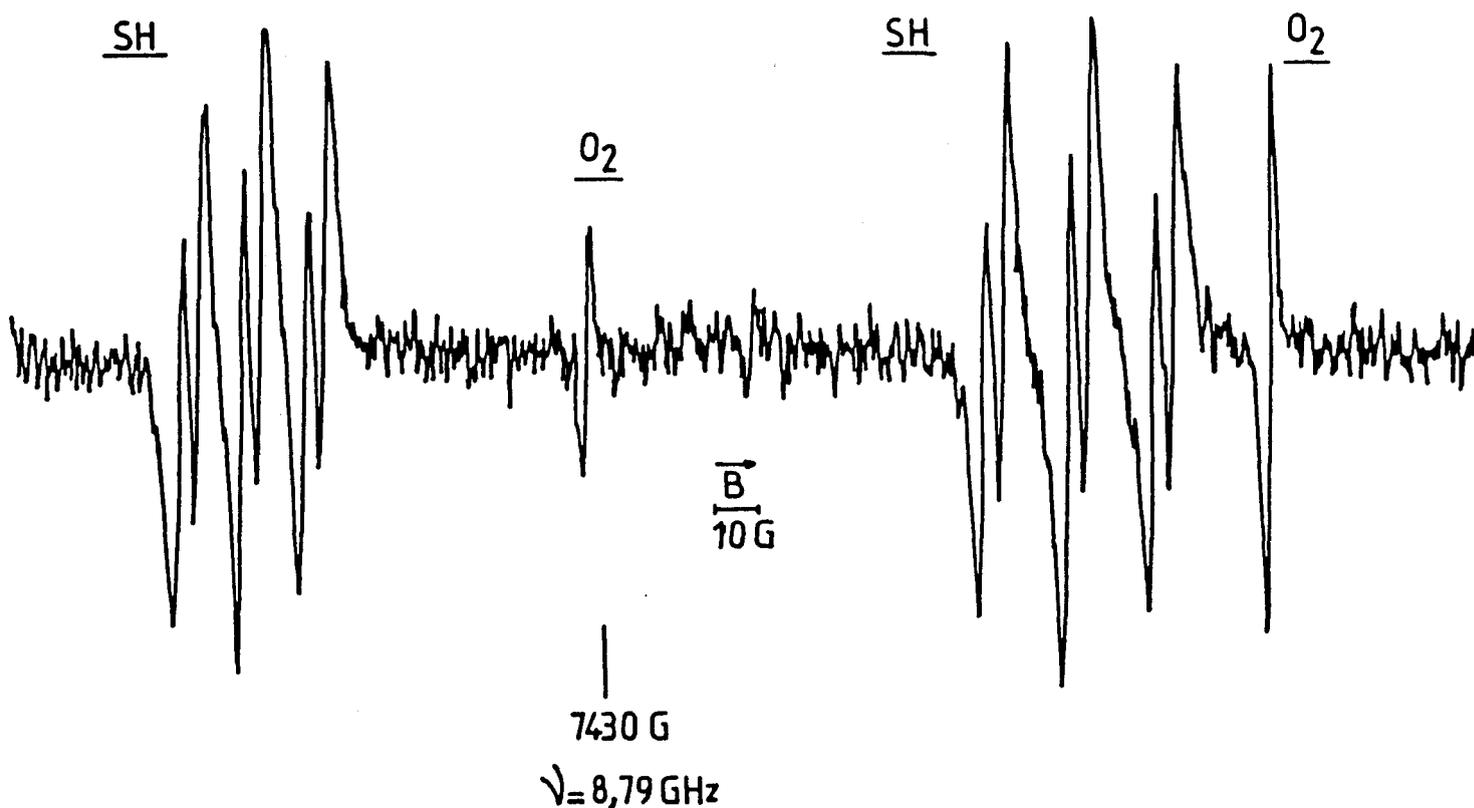


Figure 3 : Spectre du radical SH obtenu à basse pression (0,28 Torr) par décharge microonde dans un mélange  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ .

Le centre du multiplet  $\Lambda - \text{---} \rightarrow +$  est localisé à  $H \approx (\nu - 111)/1,173$  et celui du multiplet  $\Lambda + \text{---} \rightarrow -$  à  $H \approx (\nu + 111)/1,173$ . Les raies  $- \text{---} \rightarrow +$  sont constituées de trois doublets (A, B, C) séparés d'environ 15 gauss, tandis que les doublets  $+ \text{---} \rightarrow -$  (D, E, F) sont séparés de 20 gauss ; l'écart entre chacune des raies est de 5 gauss dans les deux cas.

Nous avons pu observer les 2 groupes de raies localisées respectivement à 7398 gauss et à 7588 gauss, positions correspondant exactement à celles calculées en utilisant les formules précédentes.

9 - Cas de l'oxyde d'azote NO.

Le spectre RPE de l'oxyde d'azote est constitué de neuf raies de type  $\Delta M_J = 1, \Delta M_I = 0$  et s'explique de la façon suivante : dans un champ magnétique, le niveau fondamental  ${}^2\pi$  de la molécule NO se scinde en 2 sous-niveaux :

- le sous-niveau inférieur diamagnétique  ${}^2\pi_{1/2}$
- et - le sous-niveau supérieur paramagnétique  ${}^2\pi_{3/2}$ .

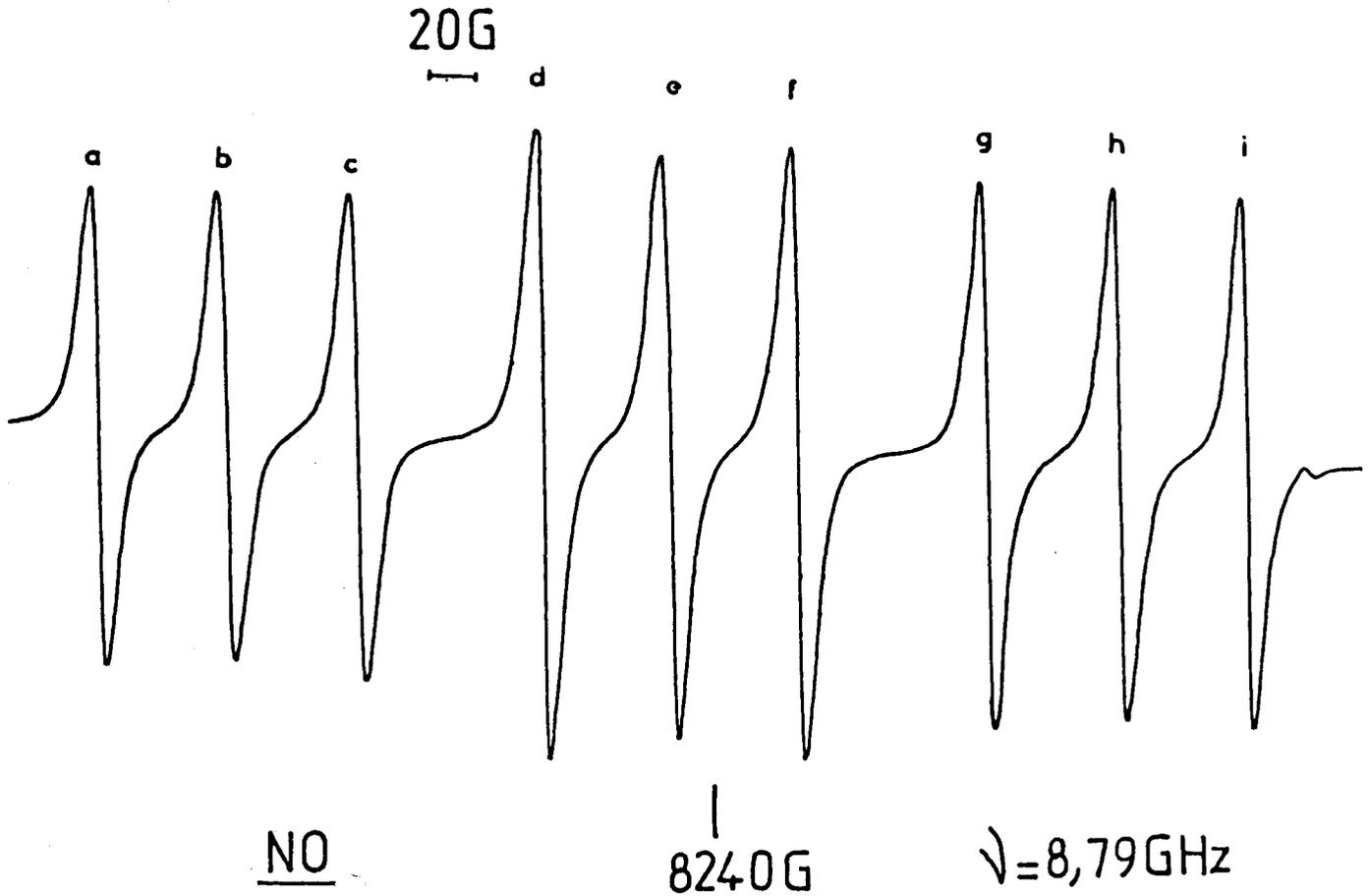


Figure 4 : Spectre de l'oxyde d'azote NO obtenu dans un mélange  $N_2/NO$  (9/1) à P = 0,9 Torr.

Dans le cas de la molécule NO, il se produit une interaction puissante entre le moment de l'électron à spin non couplé et le mouvement de rotation de la molécule et, par suite, le sous-niveau  $J = 3/2$  est scindé à son tour en 4

sous-niveaux qui sont eux aussi scindés aux dépends de l'interaction hyperfine avec les noyaux N. Les 2 transitions dipolaires magnétique et électrique sont possibles. Dans la pratique, les raies dipolaires électriques sont beaucoup plus intenses que les autres (jusqu'à un facteur 400 pour NO) de sorte que ces dernières peuvent être négligées.

Ces 9 raies ne sont pas résolues à des pressions de quelques torrs (Fig.4) bien qu'un couplage ( $\approx 1$  gauss) ait été observé à faible pression. Le spectre composé de 3 groupes de 3 raies est centré sur un champ de l'ordre de :  $H \approx 0,9193 \nu$  ce qui nous donne théoriquement pour une fréquence de résonance de 8790 MHz, un champ magnétique central de 8236 gauss (et expérimentalement 8240 gauss).

### ANNEXE III

#### CALCUL DES PROPRIETES DE TRANSPORT SOUS CHEMKIN

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges. Pour chaque espèce  $k$ , la base de données de transport contient six paramètres qui sont suffisants pour calculer et définir complètement ses différentes propriétés de transport : géométrie de la molécule (monoatomique, linéaire ou non linéaire), potentiel de Lennard-Jones ( $\epsilon/k_B$ ), diamètre moyen de collision ( $\sigma_k$ ), moment dipolaire ( $\mu_k$ ), polarisabilité ( $\alpha_k$ ) et nombre de collision ( $Z_{rot,k}$ )

#### I - VISCOSITES : $\eta_k, \eta$ .

La viscosité  $\eta_k$  d'une espèce  $k$  est calculée par l'expression théorique proposée par Hirschfelder et col. (1954)

$$\eta_k = \frac{5}{16} \frac{(\pi M_k k_B T)^{1/2}}{\pi \sigma_k^2 \Omega^{(2,2)*}}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

L'intégrale de collision  $\Omega^{(2,2)*}$ , dépend de la température réduite

$$T_k^* = \frac{k_B T}{\epsilon_k} \text{ et du moment dipolaire réduit } \delta_k^* = \frac{1}{2} \frac{\mu_k^2}{\epsilon_k \sigma_k^3}$$

Sa valeur est déterminée par une interpolation quadratique de tables basées sur les potentiels de Stockmayer (Monchick et Mason, 1961).

Bien que la relation entre  $\eta_k$  et les paramètres moléculaires soit complexe, leur évolution relativement simple avec la température est évaluée, en début de calcul, par une estimation polynômiale de degré 3 du type

$$\ln \eta_k = \sum_{n=1}^4 a_{n,k} (\ln T)^{n-1} \quad k = 1, \dots, K.$$

Cette procédure de calcul entraîne un gain de temps appréciable sans pour autant compromettre la précision des résultats.

La viscosité  $\eta$  du mélange est calculée en utilisant la formule semi-empirique de Wilke (1950) modifiée par Bird et col. (1960).

$$\eta = \frac{K}{\sum_{k=1}^K} \frac{X_k \eta_k}{\sum_{j=1}^K X_j \phi_{kj}}$$

$$\text{avec } \phi_{kj} = \frac{1}{(8)^{1/2}} \left[ 1 + \frac{M_k}{M_j} \right]^{-1/2} \left[ 1 + \left( \frac{\eta_k}{\eta_j} \right)^{1/2} \left( \frac{M_j}{M_k} \right)^{1/4} \right]^2$$

## II - CONDUCTIVITES THERMIQUES : $\lambda_k, \lambda$ .

Les conductivités thermiques  $\lambda_k$  des espèces  $k$  sont données par la relation

$$\lambda_k = \frac{\eta_k}{M_k} (f_{\text{trans}} \cdot CV_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} \cdot CV_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} \cdot CV_{\text{vib}})$$

ou les coefficients  $f_{\text{trans}}$ ,  $f_{\text{rot}}$  et  $f_{\text{vib}}$  représentent les composantes vibrationnelles (Warnatz, 1982) définies par

$$f_{\text{trans}} = \frac{5}{2} \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \frac{CV_{\text{rot}}}{CV_{\text{trans}}} \frac{A}{B} \right]$$

$$f_{\text{rot}} = \frac{\rho D_{kk}}{\eta_k} \left[ 1 + \frac{2}{\pi} \frac{A}{B} \right]$$

$$f_{\text{vib}} = \frac{\rho D_{kk}}{\eta_k}$$

$$\text{avec } A = \frac{5}{2} - \frac{\rho D_{kk}}{\eta_k} \quad \text{et } B = Z_{\text{rot}} + \frac{2}{\pi} \left[ \frac{5}{3} \frac{CV_{\text{rot}}}{R} + \frac{\rho D_{kk}}{\eta_k} \right]$$

Les différentes capacités calorifiques à volume constant dépendent de la géométrie de la molécule.

: Molécule	:	$C_{v\text{trans}}$	:	$C_{v\text{rot}}$	:	$C_{v\text{vib}}$	:
: linéaire	:	$3/2 R$	:	$R$	:	$C_v - 5/2 R$	:
: non linéaire	:	$3/2 R$	:	$3/2 R$	:	$C_v - 3 R$	:

Le coefficient d'autodiffusion  $D_{kk}$  vient de l'expression suivante :

$$D_{kk} = \frac{3}{16} \frac{(2\pi k_B T^3 / M_k)^{1/2}}{P \pi \sigma_k^2 \Omega^{(1,1)k}}$$

dans laquelle l'intégrale de collision  $\Omega^{(1,1)k}$  dépend de  $T_k^*$ ,  $\mu_k$  et  $\alpha_k$ .

Le nombre de collision (relaxation des niveaux rotationnels)  $Z_{rot}$  dépend de la température (Parker, 1959 ; Brau et Jonkman, 1970)

$$Z_{rot}(T) = Z_{rot}(298) \frac{F(298)}{F(T)}$$

$$\text{où } F(T) = 1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left[ \frac{\epsilon}{k_B T} \right]^{1/2} + \left[ \frac{\pi^2}{4} + 2 \right] \left[ \frac{\epsilon}{k_B T} \right] + \pi^{3/2} \left[ \frac{\epsilon}{k_B T} \right]^{3/2}$$

Une estimation polynomiale, du type

$$\ln \lambda_k = \sum_{n=1}^4 b_{n,k} (\ln T)^{n-1} \quad k = 1, \dots, K.$$

permet également d'évaluer l'évolution des conductivités thermiques avec la température.

La conductivité thermique du mélange est donnée par la formule moyenne (Mathur et col., 1967)

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{K}{\sum_{k=1}^K X_k \lambda_k} + \frac{1}{\sum_{k=1}^K X_k / \lambda_k}$$

III - COEFFICIENTS DE DIFFUSION :  $D_{jk}$ ,  $D_k$ .

Les coefficients de diffusion binaire  $D_{jk}$  sont donnés en fonction de la pression P et de la température T (Hirschfelder et col., 1954).

$$D_{jk} = \frac{3}{16} \frac{(2\pi k_B T^3 / M_{jk})^{1/2}}{P \pi \sigma_{jk}^2 \Omega^{(1,1)jk}}$$

où  $M_{jk}$  est la masse moléculaire réduite de la paire d'espèces (j, k)

$$M_{jk} = \frac{M_j M_k}{M_j + M_k}$$

et  $\sigma_{jk}$  est le diamètre de collision réduit dont l'expression dépend des polarités respectives des espèces j et k (Kee et col., 1986).

Le coefficient de diffusion global  $D_k$ , pour les espèces k, est calculé en utilisant la relation proposée par Bird et col. (1960).

$$D_k = \frac{\sum_{j \neq k}^K X_j M_j}{M \sum_{j \neq k}^K X_j / D_{jk}}$$

IV - RAPPORT DE DIFFUSION THERMIQUE :  $k^T_k$ .

La diffusion thermique est évaluée pour les espèces légères telles que H et H<sub>2</sub>. Le rapport de diffusion thermique  $k^T_k$  (Chapman et Cowling, 1970) est donné par

$$k^T_k = \frac{\sum_{j \neq k}^K k^T_{kj}}$$

$$\text{où } k^T_{kj} = \frac{15}{2} \frac{(2 A^*_{kj} + 5) (6 C^*_{kj} - 5)}{A^*_{kj} (16 A^*_{kj} - 12 B^*_{kj} + 55)} \frac{M_j - M_k}{M_j + M_k} X_j X_k$$

Les trois rapports d'intégrales de collision (Monchick et Mason, 1961) sont définis par les relations suivantes :

$$A^*_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\Omega_{ij}^{(2,2)}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} ; B^*_{ij} = \frac{1}{3} \frac{5 \Omega_{ij}^{(1,2)} - \Omega_{ij}^{(1,3)}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}} ; C^*_{ij} = \frac{1}{3} \frac{\Omega_{ij}^{(1,2)}}{\Omega_{ij}^{(1,1)}}$$

et stockés en mémoire.

$k^T_k$  est positif si l'espèce qui diffuse est plus lourde que le constituant principal (ici  $N_2$ ) et négatif sinon. Le signe de  $k^T_k$  fait que les espèces légères diffusent thermiquement vers les régions de plus haute température.

**PRINCIPALES PUBLICATIONS**

## An ESR Study of Labile Species in Methanol-Air Flames Doped with Hydrogen Sulfide

J. F. Pauwels, M. Carlier, P. Devolder, and L. R. Sochet\*

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, UA CNRS 876, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France (Received: December 5, 1985)

By probe sampling procedure and ESR detection, labile species have been monitored in premixed methanol-air flames doped with hydrogen sulfide and stabilized at 80 Torr. H, O, and OH as well as SO or SH species in inhibited flames have been detected. Quantitative determinations of mole fraction profiles of these species (except SH) have been achieved throughout the flames. In the absence of hydrogen sulfide, a modelling of the main reactions ( $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ,  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ , wall destruction of OH, O, and H) occurring in the sampling probe supports the validity of the linear extrapolation to zero pressure already proposed in a previous work. The major effect of hydrogen sulfide addition is to enhance the formation of  $\text{H}_2$  and  $\text{SO}_2$  and to decrease the concentration of H, O, and OH species. In the burnt gases the results are compared with calculations assuming thermodynamic or partial equilibrium hypotheses. Coupled with gas chromatography for the simultaneous determination of molecular products, this method appears to be well adapted to the analysis of flame microstructure.

### Introduction

The determination of the concentration of labile species in flames is an important problem of microstructure analysis of flames. Recently we proposed a new development of Westenberg and Fristrom's method using ESR combined with probe sampling for the detection of OH, Cl, or Br species as well as H and O atoms in methanol-air flames inhibited by halogen compounds.<sup>1,2</sup>

Similar investigations were performed later in Japan<sup>3</sup> with probe sampling and ESR detection of species in a free burning flame operating at atmospheric pressure.

Methanol oxidation has been the subject of several investigations in flames,<sup>4-6</sup> shock waves,<sup>7-9</sup> or flow reactor.<sup>10</sup> Comprehensive mechanisms have been proposed and a priori calculation made to describe the structure of flames, to calculate burning velocity, or to predict the influence of pressure.<sup>11,12</sup>

Sulfur is a minor component of coal and most industrial fuels; its oxidation products  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$  are a source of major concern for corrosion and pollution problems. For these reasons the chemistry of sulfur in flames has received considerable attention and was reviewed up to 1972 by Cullis and Mulcahy.<sup>13</sup> For example, subatmospheric flames of  $\text{H}_2\text{S}$  have been investigated by using mass spectrometry<sup>14</sup> or the flame-in-cavity ESR method at lower temperature and pressure.<sup>15</sup> Both studies have concluded the existence of different stages in the reaction and to the important role played by SO in the mechanism of  $\text{H}_2\text{S}$  conversion in  $\text{SO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . More recently the thermal decomposition of  $\text{H}_2\text{S}$  behind shock waves,<sup>16</sup> the structure of  $\text{H}_2\text{S}$ -air diffusion flames,<sup>17</sup> laser fluorescence measurements of species in hydrogen

flames containing sulfur compounds,<sup>18</sup> or sulfur-catalyzed recombination of oxygen atoms in  $\text{CO}/\text{O}_2$  flames<sup>19</sup> has been studied. As sulfur may also affect fuel-NO emission, several investigations are connected with this problem.<sup>20-23</sup>

As part of a general program concerning oxygenated organic products used either unblended or blended with conventional petroleum products in spark-ignition and diesel engines, a new study of methanol-air flames doped with hydrogen sulfide has been performed in order (i) to extend the applicability of ESR to the quantitative detection of other labile species in flames and (ii) to study the influence of sulfur compounds on H, O, and OH species which are important intermediates in flames.

### Experimental Section

Inhibited and noninhibited methanol-air flames were stabilized in a horizontal low pressure (80 Torr) flat flame burner. The experimental burner has been described in detail elsewhere.<sup>1</sup>

Gaseous methanol entering the burner was metered with a thermostated rotameter. Reactant gas flow rates of  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2\text{S}$  were controlled with Tylan Model FC-260 mass flow controllers.

The gas samples were withdrawn with a quartz microprobe working at low pressure ( $3 \times 10^{-2}$  Torr). This pressure, obtained with a Roots rotary pump group, was measured with an absolute capacitance manometer 0-10 Torr (Datametrix, Model 600). The same probe was used to analyze both (i) the paramagnetic species as H, O, OH, SO, and SH by electron spin resonance spectroscopy using the extrapolation method to zero pressure<sup>1,2</sup> and (ii) the molecular products by gas chromatography.<sup>24</sup>

The temperature was measured with a coated Pt-Rh 18 (Pt-30% Rh-Pt-6% Rh) 50- $\mu\text{m}$  diameter thermocouple<sup>25</sup> in the absence of the quartz microprobe.

The radiation losses were corrected using the electric compensation technique.<sup>26</sup>

(1) Pauwels, J. F.; Carlier, M.; Sochet, L. R. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4330.

(2) Carlier, M.; Pauwels, J. F.; Sochet, L. R. *Oxid. Commun.* **1984**, *6*, 1-4, 141.

(3) Noda, S.; Demise, H.; Claesson, O.; Yoshida, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2552.

(4) Akrich, R.; Vovelle, C.; Delbourgo, R. *Combust. Flame* **1978**, *32*, 171.

(5) Vandooren, J.; Vantiggelen, P. J. *Symp. (Int.) Combust.* **1981**, *18*, 473.

(6) Andersson, L. L.; Christenson, B.; Höglund, A.; Olsson, J. O.; Rosengren, L. G. *Prog. Astronaut. Aeronaut.* **1984**, *95*, 164.

(7) Cooke, D. F.; Dodson, M. G.; Williams, A. *Combust. Flame* **1971**, *16*, 233.

(8) Bowman, C. T. *Combust. Flame* **1975**, *25*, 343.

(9) Tsuboi, T.; Hashimoto, K. *Combust. Flame* **1981**, *42*, 61.

(10) Aronowitz, D.; Santoro, R. J.; Dryer, F. L.; Glassman, I. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1979**, *17*, 633.

(11) Westbrook, C. K.; Dryer, F. L. *Combust. Flame* **1980**, *37*, 171.

(12) Dove, J. E.; Warnatz, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1040.

(13) Cullis, C. F.; Mulcahy, M. F. R. *Combust. Flame* **1972**, *18*, 225.

(14) Merryman, E.; Levy, A. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1971**, *13*, 427.

(15) Azatyan, V. V.; Gershenson, U. M.; Sarkissyan, E. N.; Sachyan, G. A.; Nalbandyan, A. B. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1970**, *12*, 989.

(16) Bowman, C. T.; Dodge, L. G. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1976**, *16*, 971.

(17) Bernez-Cambot, J.; Vovelle, C.; Delbourgo, R. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1981**, *18*, 777.

(18) Muller, C. H.; Schofield, K.; Steinberg, M.; Broïda, H. P. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1979**, *17*, 867.

(19) Smith, Owen I.; Wang, Shie-Ning; Tseregounis, S.; Westbrook, C. K. *Combust. Sci. Technol.* **1983**, *30*, 241.

(20) Wendt, J. O. L.; Morcomb, J. T.; Corley, T. L. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] **1979**, *17*, 671.

(21) Wendt, J. O. L.; Wootan, E. C.; Corley, T. L. *Combust. Flame* **1983**, *49*, 261.

(22) Corley, T. L.; Wendt, J. O. L. *Combust. Flame* **1984**, *58*, 141.

(23) Tseregounis, S. I.; Smith, O. I. *West. States Sect., Combust. Inst. UT* **1982**.

(24) Pauwels, J. F.; Carlier, M.; Sochet, L. R. *J. Chromatogr.* **1981**, *211*, 247.

(25) Kent, J. H. *Combust. Flame* **1970**, *14*, 279.

(26) Wagner, H. W.; Bonne, U.; Grever, T. Z. *Phys. Chem. (Frankfurt/Main)* **1960**, *26*, 93.

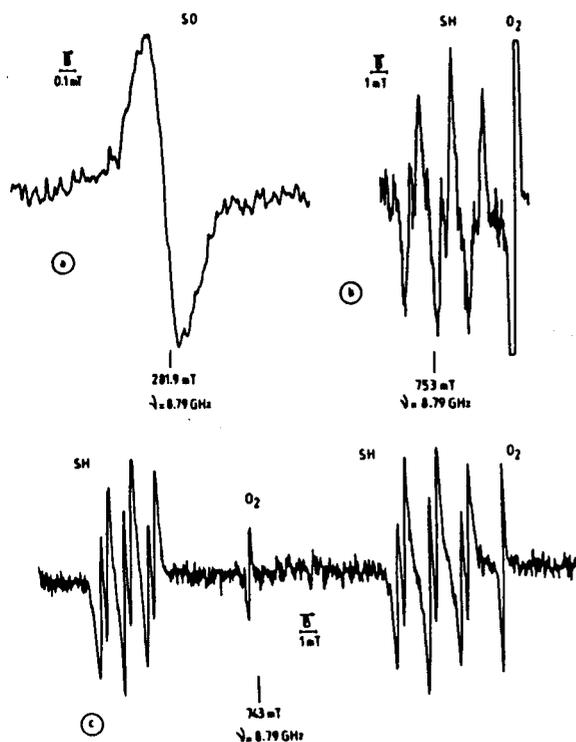


Figure 1. ESR spectra of SO and SH species recorded at low pressure: (a) SO; (b) SH from a methanol-air flame stabilized at 80 Torr and doped with 3.4% of  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c) SH from a microwave discharge in a flow of 0.666  $\text{H}_2\text{O}$ -0.334  $\text{H}_2\text{S}$ .

## Results and Discussion

**Detection of H and O Atoms and OH, SH, and SO Radicals.** At first, in order to find out the accurate peak positions of the ESR spectra of the labile species, the sampling probe was connected to a  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{O}$  mixture flowing through a microwave discharge. Under these conditions we were able to detect large signals of SO, SH, and S species as well as H, O, and OH.

The SO radical is characterized by the four A, B, C, D lines due to the dominant isotopic species  $\text{S}^{32}\text{O}$  in its  $^1\Delta$  state.<sup>27,28</sup> We only use for quantitative determination of SO in flames the A line centered at 281.9 mT ( $\nu = 8.79$  GHz).

The SH radical (Figure 1c) is characterized by two groups of three well-resolved doublets of the electric-dipole transition state  $J = 3/2$ ,  $^2\Pi_{3/2}$  centered at 743 mT ( $\nu = 8.79$  GHz).<sup>27-29</sup> For investigation in the flames we only use the  $+\rightarrow -\Delta$  doublet appearing at 753 mT for the same microwave frequency.

In Figure 1, the low-field peak (peak A) of the SO spectrum (Figure 1a) and the high-field multiplet of SH (Figure 1b), recorded from a methanol-air flame doped with 3.4% of  $\text{H}_2\text{S}$ , are presented. However, for the SH radical, the signal to noise ratio was too poor to determine its concentration.

Though we were able to record the ESR spectrum of the S atom in the flowing discharge mixture, a thorough investigation of the same spectrum by sampling different flames proved unsuccessful. This can be accounted for very close values of  $g$  factors for the  $^3P_1$  states of O and S atoms<sup>30</sup> and large O-atom concentrations observed in the flames.

H, O, and OH spectra already investigated in a previous work<sup>1</sup> were easily detected.

As evidence in Figure 1 for SO and ref 1 for H, O, and OH all these spectra exhibit a fairly good signal to noise ratio and consequently the quantitative determination of the mole fraction of the detected species could be easily achieved by using NO or  $\text{O}_2$  as standards.

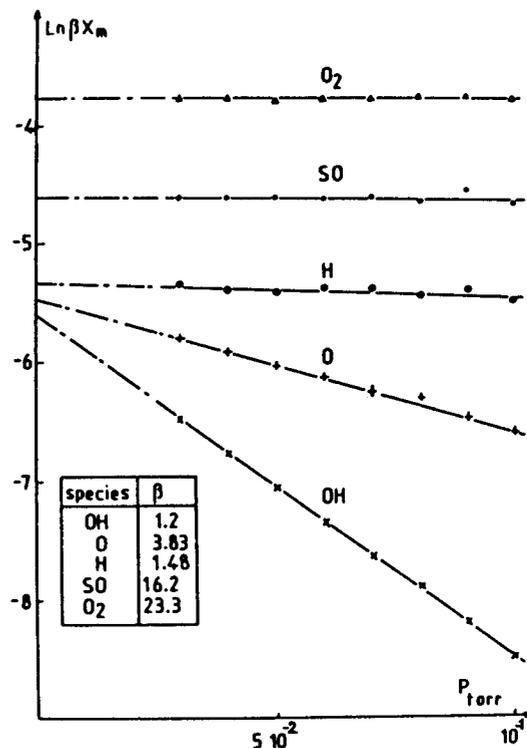


Figure 2. Evolution of  $\ln \beta X_m$  against  $p$  in the probe for a  $\phi = 1.08$  methanol air flame sulfur free (H, O, OH) or doped with 2.4% of  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{O}_2$ , SO) both studied in the burnt gases at  $d = 8$  mm.

**Quantitative Determination of the Mole Fraction  $X$  in the Flame. Principle.** A serious drawback involved in the probe sampling procedure is the reaction and destruction of the labile intermediates within the sample tube. Bimolecular reactions and destruction on the walls do occur during the residence time  $\Delta t$  of the gases in the probe before ESR detection. This residence time in the probe may be calculated by the expression  $\Delta t = Vp/RT_0D_M$ , where  $V$  ( $50 \text{ cm}^3$ ) is the volume included between the probe tip and the center of the ESR cavity,  $p$  ( $3 \times 10^{-2}$  Torr) the pressure,  $T_0$  the ambient temperature, and  $D_M$  ( $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ) the mole flow rate through the leak. In these conditions  $\Delta t$  is close to 3.5 ms. Thus the measured mole fractions  $X_m$  of the species are different from the true mole fraction  $X$  of the species in the flame.

To decrease the importance of bimolecular reactions we kept the pressure inside the probe at a low value consistent with a reasonable sensitivity of ESR detection, and to reduce surface destruction of the radicals the probe was treated with 10 M NaOH/10 M  $\text{HNO}_3$  according to the method described in the literature.<sup>31</sup> Moreover, when the wall surface of the probe is exposed to the sampled gases containing sulfur compounds for more than 1 h, steady, intense, and workable ESR signals were observed.

In order to take into account the destruction of the species in the probe, the mole fraction of the species  $X_m$  was measured for different values of the pressure  $p$  in the range  $3 \times 10^{-2}$ - $10^{-1}$  Torr and the extrapolation method to zero pressure already suggested<sup>1</sup> was used for the determination of the species mole fraction  $X$  in the flame.

As shown in Figure 2 for the different detected paramagnetic species  $\text{O}_2$ , SO, H, O, and OH in the burnt gases of methanol-air flames eventually doped with  $\text{H}_2\text{S}$ , a linear dependence of  $\ln X_m$  against  $p$  is observed according to the following expression

$$\ln X_m = \ln X - Ap$$

The values obtained are as follows (species,  $A$  ( $\pm 0.1$ ), Torr<sup>-1</sup>): H, 1.3; O, 11.3; OH, 29; SO, 0.3;  $\text{O}_2$ , 0; SH, not measured.

(27) Westenberg, A. A. *Prog. React. Kinet.* 1973, 7.  
 (28) Carrington, A.; Levy, D. H.; Miller, T. A. *Proc. R. Soc. London A* 1967, 298, 340.  
 (29) McDonald, C. C. *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 10.  
 (30) Brown, R. L. *J. Chem. Phys.* 1966, 44, 2827.

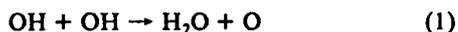
(31) Sephrad, A.; Marshall, R. M.; Purnell, H. *Int. J. Chem. Kinet.* 1979, 11, 411.

Whatever the position of the probe in the flame, a parallel network of straight lines was observed for each species. From this observation, we can infer that  $A$  parameters are characteristic of the species. For SO and O<sub>2</sub>, the values of  $A$  are close to zero even at higher pressure which is connected to an apparent low reactivity of these species.

The linear relationship between  $\ln X_m$  and the pressure which is observed in the range  $3 \times 10^{-2}$ – $10^{-1}$  Torr is indicative of a global first-order kinetics decay of the species in the probe before ESR detection.

**Modelling.** To evaluate the relative importance of surface and bimolecular reactions within the probe and to support the validity of the extrapolation method to zero pressure, it was proved necessary to evaluate quantitatively the loss of labile species before ESR detection. This was achieved by modelling for the sulfur-free flame the decay of the species in the probe experimental conditions. The probe was considered as a plug flow reactor operating at constant pressure and ambient temperature.

The most important reactions occurring in the probe are homogeneous bimolecular reactions<sup>32,33</sup> and wall destruction of the radicals



For reactions 1 and 2 the values determined by Farquharson and Smith<sup>34</sup> ( $k_1 = 1.08 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) and the recent determination of Brune, Schwab, and Anderson<sup>35</sup> ( $k_2 = 1.98 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) were used as recommended by the Codata task group on chemical kinetics.<sup>36</sup>

The system was computed for different values of the first-order rate constants and initial mole fractions, using a Monte Carlo procedure.<sup>37</sup>

1. In a first computation, the extrapolated values of the radical mole fractions ( $X_{\text{OH}} = 3.0 \times 10^{-3}$ ,  $X_{\text{O}} = 1.1 \times 10^{-3}$ ,  $X_{\text{H}} = 3.2 \times 10^{-3}$ ) (Figure 2) were introduced as initial conditions. The results are presented in Figure 3. A linear evolution of  $\ln X$  against  $p$  and a relatively good agreement between experimental and simulated results (Figure 3, curves 1) were obtained for the following rate constants  $k_3 = 200 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 30 \text{ s}^{-1}$ , and  $k_5 = 30 \text{ s}^{-1}$ .

The efficiency of wall destruction of the species may be calculated by using the relation

$$\epsilon = \frac{2rk}{\bar{c}} = 2rk \left( \frac{\pi M}{8RT} \right)^{1/2}$$

where  $r$  is the probe radius and  $\bar{c}$  and  $M$  respectively are the average molecular velocity and the molecular mass of the species. We obtain  $\epsilon_{\text{H}} = 2.5 \times 10^{-4}$ ,  $\epsilon_{\text{OH}} = 6.8 \times 10^{-3}$ , and  $\epsilon_{\text{O}} = 9.9 \times 10^{-4}$ . The value of  $\epsilon_{\text{H}}$  is consistent with the value of  $\epsilon_{\text{H}}$  reported for a similar treated surface.<sup>31</sup> For OH radical, our value is in good agreement with the values of McKenzie et al.:<sup>38</sup>  $\epsilon_{\text{OH}} = (6\text{--}7.4)$

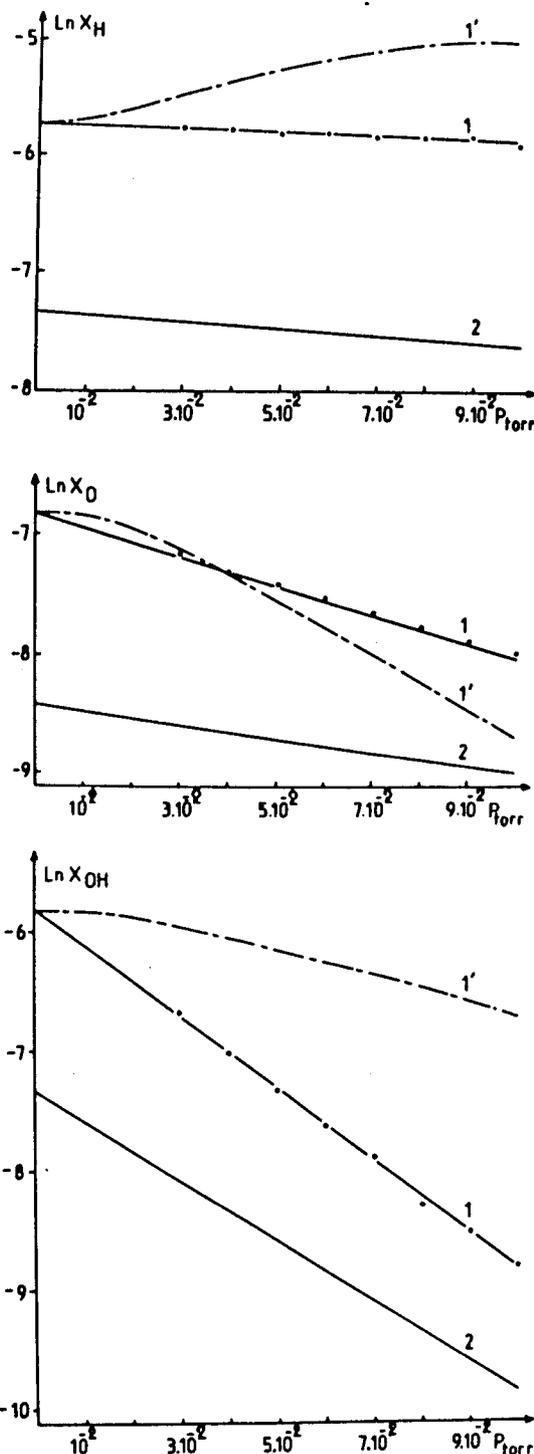


Figure 3. Calculated evolution of  $\ln X$  against  $p$  in the probe assuming initial values:  $X_{\text{H}} = 3.2 \times 10^{-3}$ ,  $X_{\text{O}} = 1.1 \times 10^{-3}$ ,  $X_{\text{OH}} = 3.0 \times 10^{-3}$  and (1) both homogeneous and heterogeneous reactions of species, (1') only homogeneous reactions; (2) similar to (1) but with initial mole fraction values divided by a factor of five. The points represent the experimental values of Figure 2.

$\times 10^{-3}$  determined by experiments and model simulation of the decay of hydroxyl radical on a nitric acid washed surface.

Although the contribution of homogeneous reactions is relatively important as evidenced by curve 1' in Figure 3, the general behavior of species evolution remains linear.

2. Similar calculations were performed with the same values of the first-order rate constants but by reducing the initial radical mole fractions by a factor of 5. The variation of the decay of radical mole fractions remains linear (Figure 3, curves 2) but the slopes of the lines are different from the previous ones. These observations are in contradiction with experimental results showing

(32) Westenberg, A. A.; Fristrom, R. M. *Symp. (Int.) Combust.*, [Proc.] 1965, 10, 473.

(33) Brown, N. J.; Eberius, K. H.; Fristrom, R. M.; Hoyermann, K. H.; Wagner, H. G. *Combust. Flame* 1978, 33, 151.

(34) Farquharson, G. K.; Smith, R. L. *Aust. J. Chem.* 1980, 33, 1425.

(35) Brune, W. H.; Schwab, J. J.; Anderson, J. G. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 4503.

(36) CODATA Task Group on Chemical Kinetics: Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Troc, T.; Watson, R. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1984, 13, 1259.

(37) Carlier, M.; Perche, A.; C. R. *J. Chim. Phys. Informatique*, 1980, 162.

(38) McKenzie, A.; Mulcahy, M. F. R.; Steven, J. R. *J. Chem. Phys.* 1973, 59, 6.

that sampling at different positions in the flames gave similar decay curves with a specific  $A$  value for each species.

This discrepancy between experiments and simulation is certainly due to the simplified model used to describe the phenomena in the probe. A refined model should take into account the pressure evolution along the probe and the very complex phenomena that probably occurs in the first steps of the sampling procedure.

With flames doped with hydrogen sulfide, other reactions involving sulfur species have to be considered. The concentration of SH is too low to lead to important decay of other species; for SO, it is well-known<sup>39,40</sup> that the reaction with OH,  $\text{SO} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}$ , proceeds rapidly ( $k_5 = 5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) compared to similar reactions of SO with H and O atoms. However, if it is considered that this reaction occurs via a (HOSO)<sup>†</sup> collision complex,<sup>41</sup> the rate constant may be in the falloff region for the range of pressure ( $3 \times 10^{-2}$ – $10^{-1}$  Torr) of interest. This would be consistent with the apparent stability of SO species in the probe.

**Analyzed Species Profiles.** The detected stable and labile species profiles established by using the above described procedure are shown in Figure 4a,b. The vertical lines locate the luminous flame fronts. The stabilization and the width of the flame are sensitive to H<sub>2</sub>S content: both composition and temperature profiles obtained for the H<sub>2</sub>S doped flame show a shift of the reaction downstream relative to the sulfur-free flame. Thus the introduction of 2.4% H<sub>2</sub>S to the unburnt gases (Figure 4b) makes the flame stand slightly further off the burner (2.8 mm) and the flame front thickness is larger (1.75 mm). In these conditions, the position of the maximum of the H, O, and OH labile species mole fraction has moved downstream (0.25 mm).

The most significant feature of the profiles of Figure 4b is the demonstrated ability to follow the conversion of hydrogen sulfide to SO<sub>2</sub> and the subsequent appearance of SO radical as H<sub>2</sub>S destruction proceeds. In addition, a significant increase of H<sub>2</sub> concentration is observed.

In the primary reaction zone of the doped flame, where the gradient of temperature is steeper than for the sulfur-free flame, hydrogen formation results of the competition between the following reactions



The reaction rates ratio  $V_6/V_7$  was calculated by using the recommended rate constants<sup>11,42</sup> ( $k_6 = 7.8 \times 10^{12} \exp(-860/T)$ ,  $k_7 = 3.16 \times 10^{13} \exp(-3523/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) and the detected mole fraction of H<sub>2</sub>S and CH<sub>3</sub>OH. In the primary reaction zone (1000–1800 K), this ratio reaches values between 0.7 and 0.2, providing a nonnegligible way of H<sub>2</sub> formation by reaction 6, especially at the lower temperatures. Although the rate constant<sup>42</sup> ( $k_8 = 1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) of reaction 8 is about 3–5 times larger than  $k_6$  in our temperature range, this reaction cannot account for H<sub>2</sub> formation owing to the low concentration of SH not detectable by ESR ( $X_{\text{SH}} < 5 \times 10^{-5}$ ) in this kind of flame.

CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>S concentrations drop rapidly between the 2- and 3-mm relative flame positions, so the rates of H<sub>2</sub> formation from reactions 6 and 7 also decrease rapidly, resulting in the decrease in H<sub>2</sub> formation in this region. In the postflame region a new source of H<sub>2</sub> has to be considered:  $\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$ , but this reaction with high activation energy ( $20.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

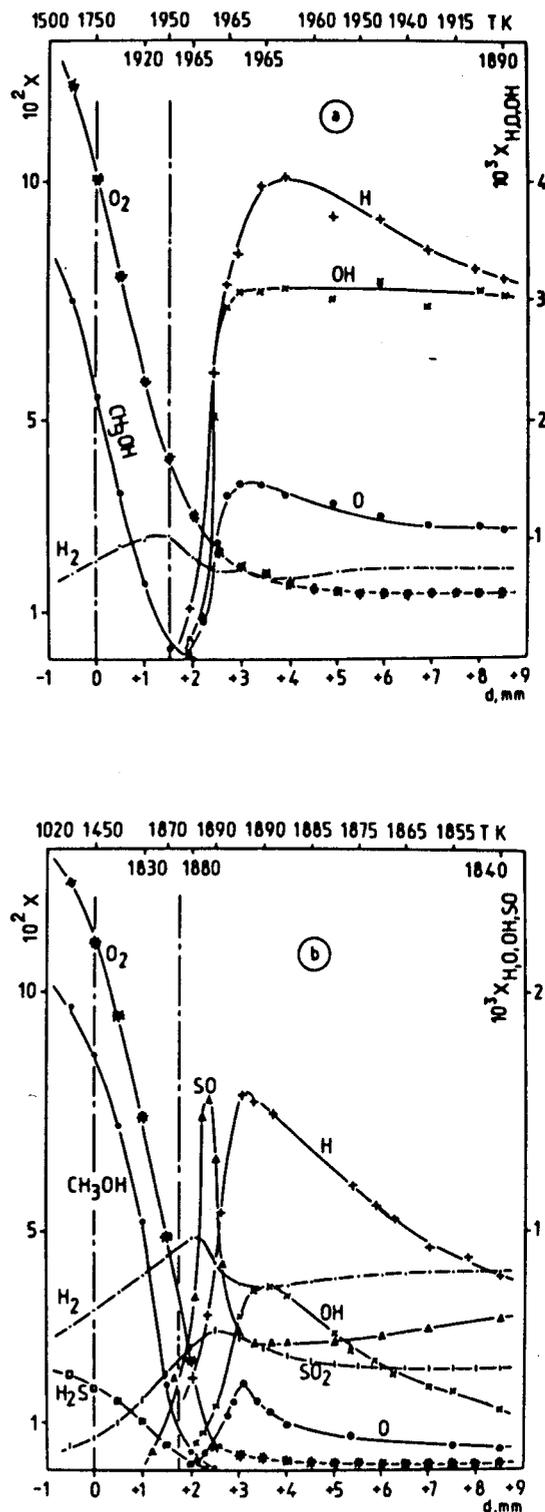


Figure 4. Temperature and mole fraction profiles of analyzed species in a stoichiometric methanol-air flame stabilized at  $p = 80$  Torr: (a) sulfur-free flame; (b) flame doped with 2.4% H<sub>2</sub>S.

becomes important only at high temperature and for important concentrations of water and hydrogen atom.

Sulfur dioxide is formed as soon as methanol and hydrogen sulfide are consumed and results probably from the competition between the two following reactions,  $\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$  and  $\text{SO} + \text{OH} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}$ .

As seen in Figure 4, the H, O, and OH concentrations are low in the first part of the reaction and become only important as the major part of CH<sub>3</sub>OH has been consumed. In these conditions, the H, O, and OH concentrations are governed by the H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-CO mechanism; this agrees with the experimental and simulated results

(39) Fair, R. W.; Thrush, B. A. *Trans. Faraday Soc.* 1969, 65, 1557.

(40) Jourdain, J. L.; Le Bras, G.; Combourieu, J. *Int. J. Chem. Kinet.* 1979, 11, 569.

(41) Howard, M. J.; Smith, I. W. M. *Prog. React. Kinet.* 1983, 12, 2–5, 55.

(42) Baulch, D. L.; Drysdale, D. D.; Duxbury, J.; Grant, S. J. *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions*; Butterworths: London, 1976; Vol. 3.

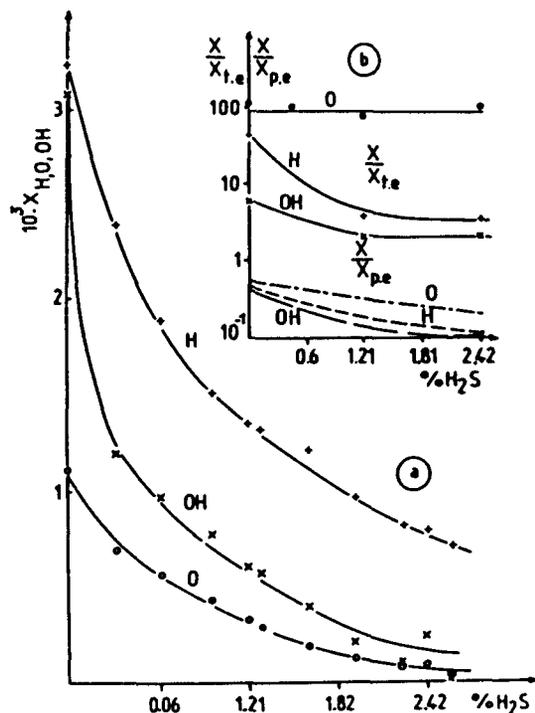
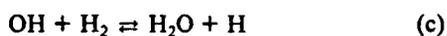


Figure 5. (a) Evolution of H, O, and OH mole fractions in the burnt gases ( $d = 8$  mm) of a stoichiometric methanol-air flame doped with different concentrations of H<sub>2</sub>S. (b) Departure from thermodynamic or partial equilibrium in the same conditions.

obtained by Anderson et al.<sup>6</sup> and Westbrook and Dryer<sup>11</sup> in similar flames.

H, O, and OH are very sensitive to hydrogen sulfide addition. As reported in Figure 5a, in the burnt gases of the flames for  $d = 8$  mm, the addition of small quantities of H<sub>2</sub>S has a great influence on species concentration. In order to determine to what extent reactions are in equilibrium in the burnt gases, the mole fraction of radicals were calculated assuming (1) thermodynamic equilibrium ( $X_{t,e}$ ) at the observed flame temperature by using the Sandia Chemical Equilibrium Program DEQUIL based on the STANJAN CODE developed at Stanford;<sup>43</sup> (2) only partial equilibrium ( $X_{p,e}$ ) with balance of the fast following reactions:



(43) Kee, R. J.; Miller, J. A.; Jefferson, T. H. *Sandia Natl. Lab. [Tech. Rep.]* SAN 80-8003; Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.



The values of

$$X_{p,e}(\text{OH}) = K_d^{1/2}(X_{\text{H}_2}X_{\text{O}_2})^{1/2}$$

$$X_{p,e}(\text{H}) = K_c(X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{O}})X_{\text{OH}}$$

$$X_{p,e}(\text{O}) = K_a X_{\text{O}_2} X_{\text{H}} / X_{\text{OH}}$$

were determined with equilibrium constants  $K$  taken from the literature and  $X_{\text{O}_2}$ ,  $X_{\text{H}_2}$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ ; and  $T$  from chromatographic and temperature measurements.

The results are shown in Figure 5b as ratios  $X/X_{t,e}$  and  $X/X_{p,e}$  for  $d = 8$  mm. For the sulfur-free flame an important departure from thermodynamic equilibrium is observed, although the concept of partial equilibrium for reactions a to d is practically checked. As more H<sub>2</sub>S is added to the mixture, the observed species mole fractions trend toward the thermodynamic values (except for the O atom) but surprisingly diverge from the values calculated by assuming the partial equilibrium.

Moreover, a rapid study of equivalent ratio influence has shown a qualitative agreement between experimental and calculated distribution of radical species in the burnt gases zone, assuming both thermodynamic equilibrium and thermodynamic temperature. O and OH species exhibit a similar evolution with increase of concentration toward the poor mixtures and a relatively flat maximum value close to  $\phi = 0.8$  for OH. In contrast, SO concentration increases for the rich mixture and H presents a maximum value for  $\phi \approx 1$ .

### Conclusion

H, O, OH, SO, and SH species have been detected and their mole fraction profiles (except for SH) determined by ESR in premixed methanol-air flames doped with H<sub>2</sub>S and stabilized at low pressure (80 Torr).

To take into account the possible reactions within the sampling probe, the mole fractions of radicals were computed assuming a plug flow reactor at constant pressure with homogeneous and heterogeneous reactions. The results support the validity of the linear extrapolation at zero pressure to obtain the true mole fraction of the species in the flame.

Furthermore, this study has shown that the major effects of hydrogen sulfide addition upon stoichiometric methanol-air flames are (i) to enhance the formation of H<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> in the first steps of combustion and (ii) to decrease the overall concentration of H, O, and OH species.

Coupled with a detection of stable species by gas chromatography, this method appears very versatile to investigate the structure of flames.

Registry No. H<sub>2</sub>S, 7783-06-4; CH<sub>3</sub>OH, 67-56-1; OH, 3352-57-6; SO, 13827-32-2; SH, 13940-21-1; SO<sub>2</sub>, 7446-09-5; H, 12385-13-6; O, 17778-80-2.

## Experimental and Numerical Analysis of a Low Pressure Stoichiometric Methanol-Air Flame

J. F. PAUWELS, M. CARLIER, P. DEVOLDER and L. R. SOCHET *Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, UA CNRS 876, Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

(Received July 11, 1988; in final form February 21, 1989)

**Abstract**—A stoichiometric methanol-air flame stabilized at low pressure was investigated by coupling gas chromatography and electron spin resonance in order to verify a postulated chemical mechanism for methanol combustion. To interpret experimental investigation two codes, based on the CHEMKIN code package, are used: CALFLA, a code calculating the net reaction rates and PREMIX, the flame modeling code from SANDIA. The experimental and modeled results are compared in terms of species mole fraction profiles and, more significantly, in terms of net reaction rate profiles. Furthermore, the formation and consumption rates of different species, as well as a first order sensitivity analysis are used in order to describe the importance of the different reactions throughout the flame. The experimental results are in good agreement with the computed values analyzed in terms of the Dove-Warnatz mechanism.

**Keywords:** Experimental methods, Flames, Modeling and Simulation.

### INTRODUCTION

Methanol combustion has been studied experimentally by various techniques such as flow reactors (Aronowitz *et al.*, 1979), shock waves (Cooke *et al.*, 1971; Bowman, 1975; Tsuboi and Hashimoto, 1981), and flames (Akrich *et al.*, 1978; Pauwels *et al.*, 1982 and 1986; Andersson *et al.*, 1984; Noda *et al.*, 1984; Taniguchi and Yoshida 1987a and 1987b). The influence of additives like water (Noda *et al.*, 1984; Olsson *et al.*, 1986), halogen or sulfur compounds (Pauwels *et al.*, 1982 and 1986; Noda *et al.*, 1984) was also investigated. In order to describe the reaction mechanism in terms of elementary steps, a few detailed mechanisms have been proposed and discussed (Westbrook and Dryer, 1979 and 1980; Vandooren and Van Tiggelen, 1981; Dove and Warnatz, 1983; Olsson *et al.*, 1987).

In order to validate a postulated chemical mechanism the analysis of premixed laminar flames compares the net reaction rates obtained from the treatment of experimental data with the calculated rates from the mechanism provided the rate constants of elementary reactions and all the species concentration and temperature profiles are known. For many years, this method has led in favourable cases to the determination of a lot of rate constants of elementary reactions. However, recent studies (Olsson *et al.*, 1987), based on sensitivity analysis of computed models, have shown that the reliability of these determinations may be questioned. Then actually the approach is to compare directly the experimental mole fractions with the calculated ones obtained by computer modeling of the flame.

The object of this paper is to validate a chemical mechanism for methanol combustion by studying a stoichiometric methanol-air flame investigated by coupling gas chromatography and electron spin resonance detection of H, O atoms and OH radical. Experimental and modeled results are compared both in terms of species mole fraction profiles and in terms of net reaction rate profiles. The contribution of elementary reactions to the formation and consumption rates of some species are studied.

## EXPERIMENTAL

A stoichiometric methanol-air flame was stabilized in a horizontal low pressure flat flame burner. The experimental burner has been described in detail elsewhere (Pauwels *et al.*, 1982). The flow velocity was  $26.4 \text{ cm s}^{-1}$  at 80 Torr. The gas samples were withdrawn continuously at low pressure ( $3 \times 10^{-2}$  Torr) through a quartz probe with a cone of inside angle close to  $40^\circ$  and an orifice diameter about  $100 \mu\text{m}$ . According to empirical characterization, such a probe is known as nonperturbative (Biordi *et al.*, 1974).

The same probe was used to analyze both the paramagnetic species as H, O and OH by electron spin resonance spectroscopy using  $\text{O}_2$  or NO as standards and the molecular products  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  by gas chromatography.

Nevertheless, a serious drawback involved in the probe sampling procedure is the reaction and the destruction of the labile intermediates within the sampling tube. Bimolecular reactions and destruction on the walls do occur during the residence time (3.5 ms) of the gases before ESR detection. To reduce surface destruction of radicals, the walls were passivated by a specific treatment with NaOH-10M and  $\text{HNO}_3$ -10M (Sepehrad *et al.*, 1979). Furthermore, in order to perform a quantitative correction, the mole fraction  $X_m$  of the species was measured for different values of the probe pressure in the range  $3 \times 10^{-2}$ - $10^{-1}$  Torr. The observed linear relationship between  $\ln X_m$  and the pressure  $p$  shows a global first order kinetics decay of the species in the probe. This observation validates the extrapolation method to zero pressure already suggested (Pauwels *et al.*, 1982) for the determination of the mole fraction  $X$  of the species in the flame. A modeling of the main reactions ( $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ,  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ , wall destruction of H, O and OH) occurring in the sampling probe have supported the validity of the linear extrapolation method to zero pressure (Pauwels *et al.*, 1986). Consequently the  $X$  values are easily obtained from the measured values  $X_m$  according to the expression

$$\ln X_m = \ln X - Ap$$

where  $A$  parameters are specific to a particular species (1.3, 11.3 and  $29 \text{ Torr}^{-1}$  respectively for H, O and OH).

The temperature was measured with a  $50 \mu\text{m}$ -diameter Pt-Rh 18 thermocouple coated with a thin layer of beryllium and yttrium oxides (Kent, 1970) to reduce catalytic effects. To avoid conduction errors, the stirrup-shaped thermocouple was positioned in a plane parallel to the burner with the bead placed directly along the axis of the tip of the quartz probe. By using a special mechanical device, the thermocouple can translate between the burner and the probe. Radiation losses were corrected using the electric compensation technique.

In order to take into account the influence on the local temperature of the probe, which can act as a heat sink, different temperature profiles have been measured either in the absence (unperturbed profiles) or in the presence (perturbed profiles) of the quartz probe.

In a first series of experiments, the thermocouple was fixed at different positions in the flame: for a given flame front-thermocouple distance, the temperature was measured as a function of the distance between the thermocouple and the probe tip. As shown by Figure 1a, the temperature at a given position is dependent on the location of the thermocouple in the flame. For thermocouple-probe distances larger than 15 mm, the temperature is unaffected. As the distance between the thermocouple and the probe is lowered, the cooling effect appears and is a strong function of the flame temperature: it increases from 190 K in the flame front to 260 K in the burned gases.

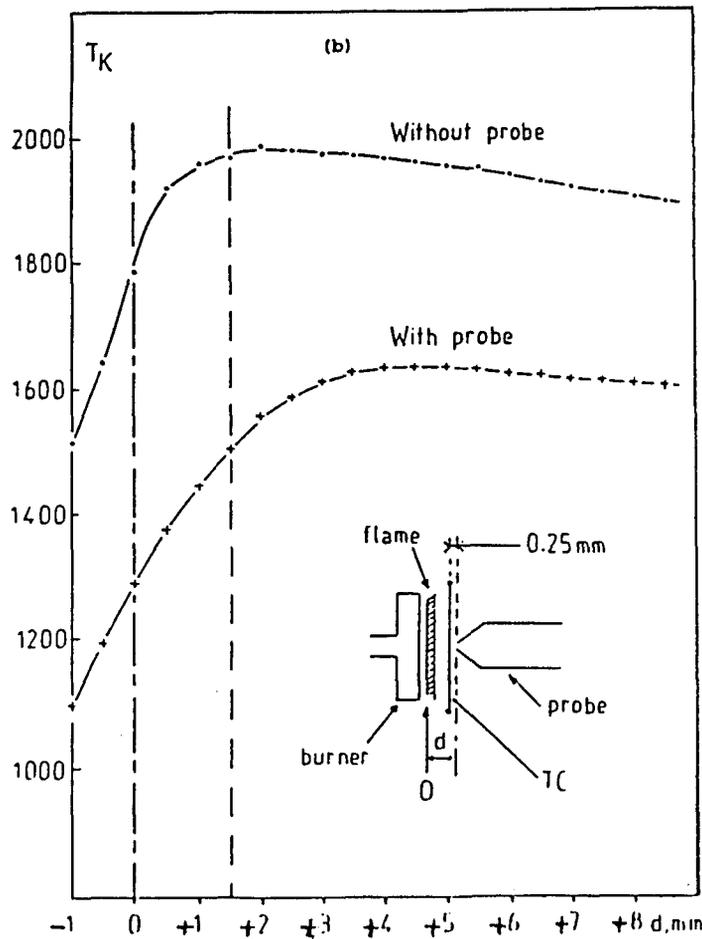
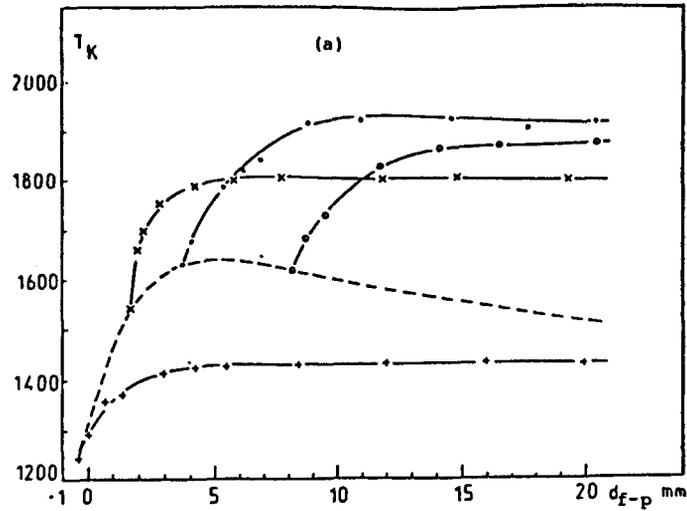


FIGURE 1 Experimental temperature profiles for a stoichiometric methanol-air flame stabilized at  $P = 0.105$  atm. (a) Temperature measured by thermocouple in four positions ((+):  $-0.5$  mm, (x):  $+1.25$  mm, (●):  $+3.5$  mm and (○):  $+8$  mm) in the flame as quartz probe approaches the thermocouple.  $d_{f-p}$  is the distance flame-probe. (b) Unperturbed (without probe) and perturbed profiles (with probe). The perturbed temperature measured by fixing the thermocouple-probe distance at  $d = 0.25$  mm is also represented in dashed line in Figure 1a.

As it is generally admitted that the sampling conditions are best reproduced for a distance corresponding to a two probe tip diameter distance, the "perturbed" profile was obtained with the thermocouple located at 250  $\mu\text{m}$  from the probe tip. The results are shown in Figure 1b, together with the "unperturbed" profile obtained in absence of the quartz probe. In the rising part of the curves, the profiles differ by 500 K and the difference is lower (300 K) at the largest temperatures.

Since the experimental temperature profile is an important input parameter for either the calculation of net reaction rates or for direct modeling, it appears that the determination of temperature profile is a critical procedure and the various corrections (radiation losses, cooling effect of the probe) have to be correctly assessed.

## NUMERICAL METHODS

Two codes have been performed according to the block diagram presented in Figure 2. They used the data base and the gas-phase subroutine library of the CHEMKIN chemical kinetics code package (Kee *et al.*, 1980, 1983, 1986, 1987) developed at SANDIA. Thermodynamic properties of the chemical species being given in terms of polynomial fits to the specific heats, a link has been made with other data bases such as the Lawrence Livermore Laboratory data base to supply the CHEMKIN thermodynamic data base.

### *The Flame Modeling Code: Premix*

Flame simulations were performed using the SANDIA FLAME CODE (Kee *et al.*, 1985) running on an IBM 3090/600 computer at the CIRCE of CNRS at Orsay. The program takes into account the rate constants of the elementary reactions, as well as molecular transport, and predicts in its overall form temperature and species profiles. The numerical method solves the boundary value problems with a combination of a Newton's method and time dependent integration. In addition, the code computes the first order sensitivity coefficients of each species to different reactions.

### *The Net Reaction Rates Computing Code: Calfla*

From consideration of the physics and chemistry of the flame, the net reaction rates  $K_i$  of each species, which are due to all chemical reactions occurring simultaneously in the flame for the formation and destruction of species  $i$ , may be calculated from mole fraction profiles and temperature data. The  $K_i$  values are proportional to the variation of the mass flux  $dG_i/dz$ . The CALFLA block diagram is presented in Figure 3. A Savitzky-Golay method (Savitzky and Golay, 1964; Madden, 1978) calculates the first and second derivatives of the mole fraction of each species  $dX_i/dz$ ,  $dG_i/dz$  and the derivative of the temperature  $dT/dz$ . From the CHEMKIN transport code package, the binary diffusion coefficients  $D_{i,j}$  and the thermal diffusion ratios  $k_T$  for the light species into the mixture are computed. To account for the weak divergence of the flow issuing from the burner, the area expansion ratio profile was introduced with the estimated relation:  $A(z) = 1 + 0.17z$  (with  $z$  in mm).

It is apparent that the net chemical reaction rates are derived from the initial experimental data after important reduction. In order to evaluate the accuracy of the data and the consistency of the calculation code, some checks have been carried out for the stoichiometric methanol-air flame:

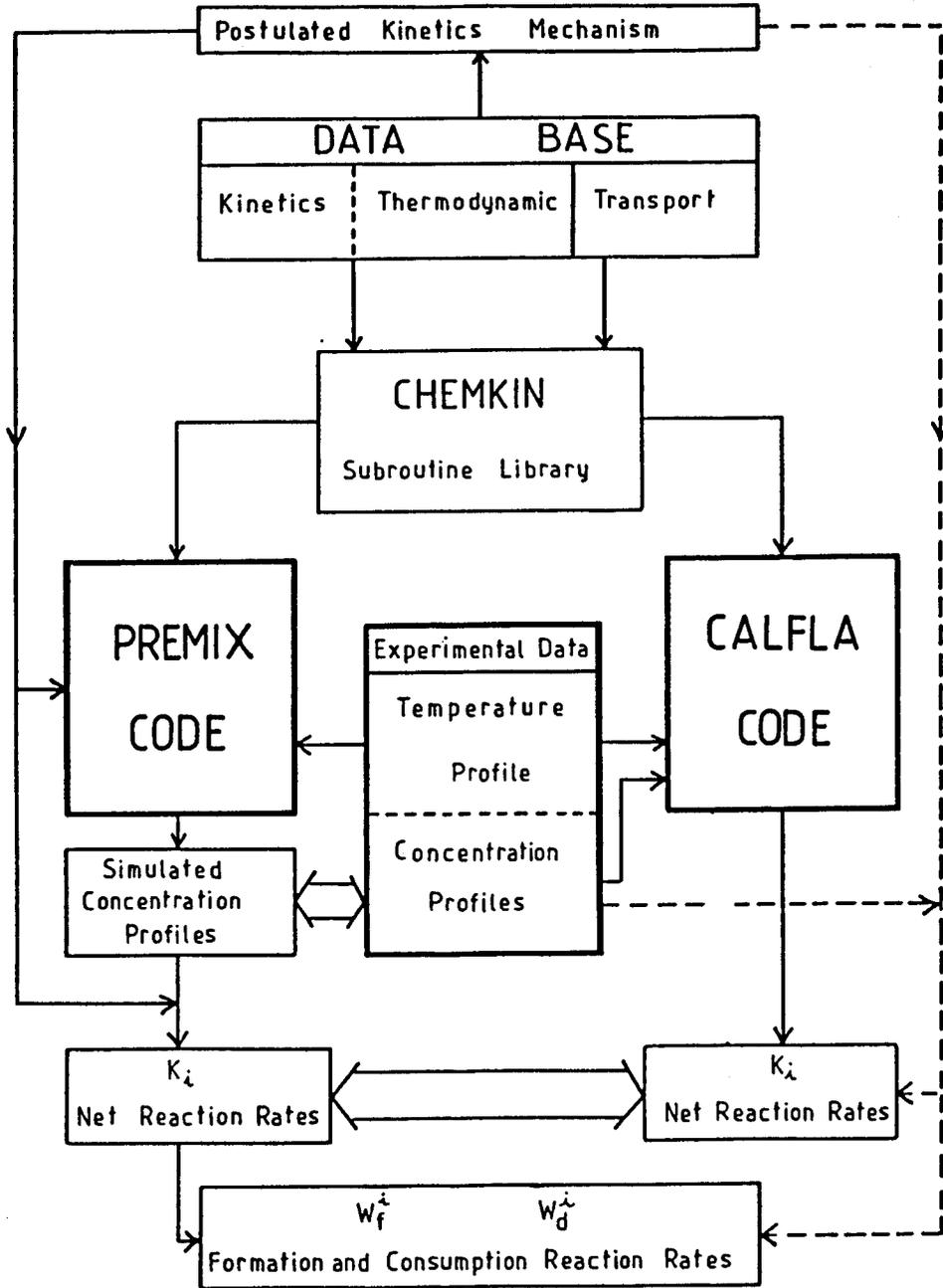


FIGURE 2 Flame analysis block diagram.

(i) From the relationship between the mole fractions  $\sum X_i = 1$  we have  $\sum dX_i/dz = 0$ . As a first check the expression  $\sum dX_i/dz$  appears to be always below  $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  for all positions in the experimental flame.

(ii) Furthermore, there is no mass transport by diffusion

$$\frac{P}{RT} \sum_i (X_i M_i V_i) = 0$$

Since this test involves mole fractions, their derivatives and temperature dependent transport coefficients, its absolute value less than  $10^{-18}$  provides another indication that the analysis is sound ( $V_i$  is the diffusion velocity of species  $i$ ).

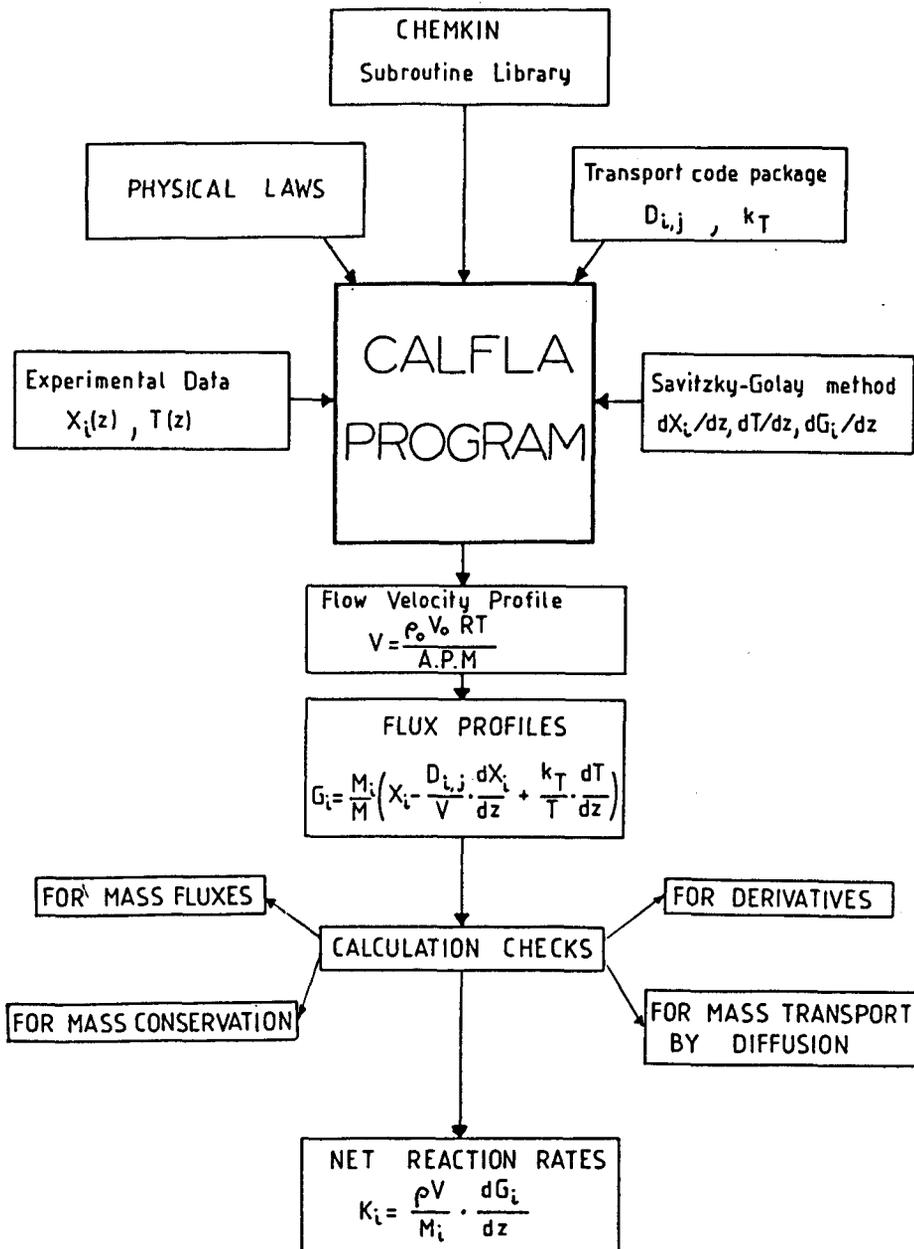


FIGURE 3 CALFLA flame structure block diagram. Note:  $\rho$  = density;  $V$  = average bulk flow velocity;  $P$  = pressure;  $M$  = molecular weight; the subscript 0 refers to initial conditions.

(iii) Another expression related to the dimensionless mass fluxes,  $\Sigma G_i = 1$  is strictly verified in the flame.

(iv) The conservation of atomic species yields a fourth check for mass conservation expressed in terms of species fluxes as

$$\frac{d}{dz} \left( \sum_i v_{ik} G_i / M_i \right) = 0$$

where  $v_{ik}$  is the number of atoms of species  $i$  contained in the  $k^{\text{th}}$  molecular species. The percent deviation from perfect mass balance is presented in Figure 5.

Another possibility to examine the conservation of atomic species (Westenberg and Fristrom, 1960) is to check the relation  $\Sigma n_i K_i = 0$  where  $n_i$  is the number of atoms

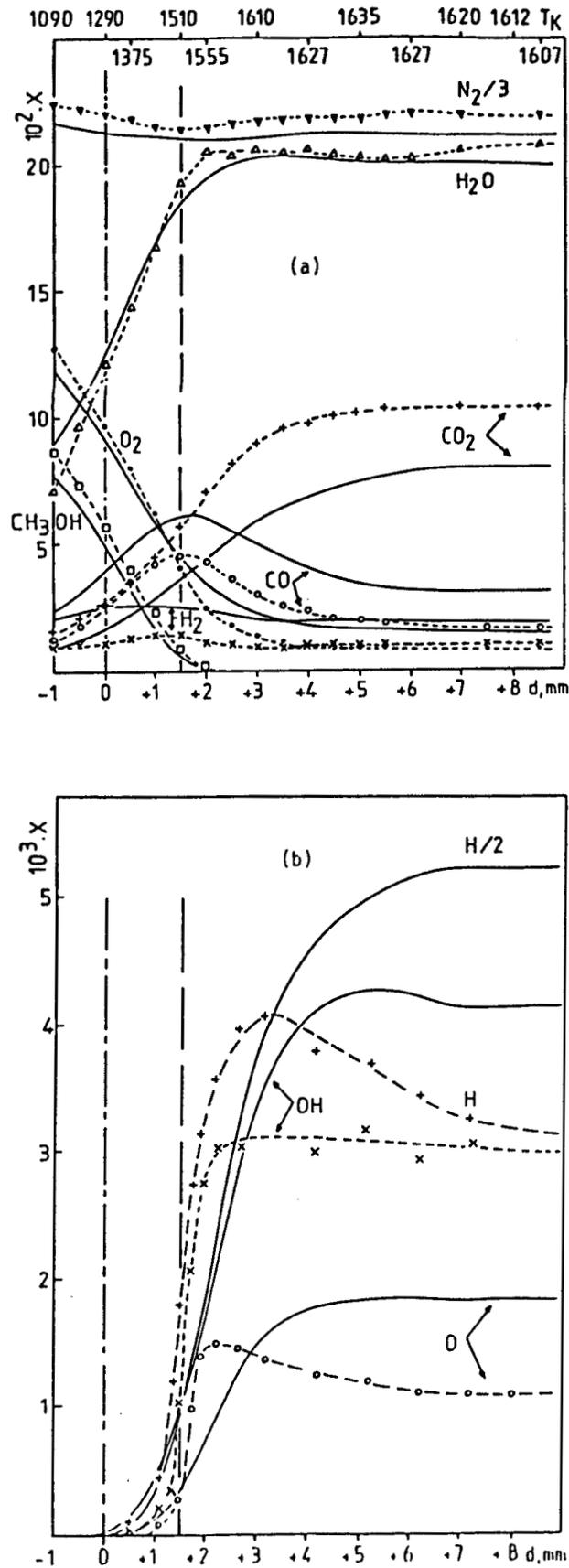


FIGURE 4 Comparison of computed (lines) and experimental (symbols) mole fraction profiles of species in stoichiometric methanol-air flame. In (a) is presented the temperature evolution.

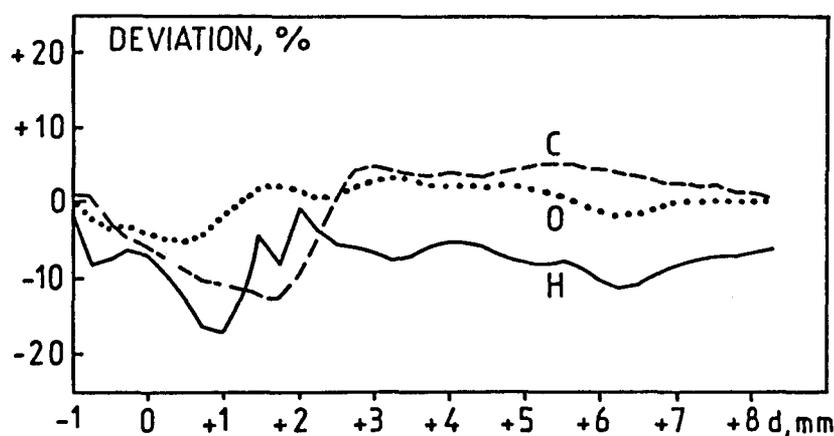


FIGURE 5 Mass conservation test through the flame.

of a particular element in a molecule of species  $i$ . This expression leads to the following relations between the net reaction rates  $K_i$  of stable and major labile species

$$K_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{CO}} = 0$$

$$2K_{\text{O}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{CO}} + 2K_{\text{CO}_2} + K_{\text{O}} + K_{\text{OH}} = 0$$

$$2K_{\text{H}_2} + 2K_{\text{H}_2\text{O}} + 4K_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}} + K_{\text{OH}} = 0$$

which are globally verified in our case.

The correct completion of the above four tests throughout the flame provides a good check for both the reliability of the experimental data and the CALFLA code. This program has been also successfully compared to the FLAME code (Papp *et al.*, 1975) in the case of a CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flame.

Furthermore, the application of the CALFLA code to the concentration profiles calculated by PREMIX leads to net reaction rates quite similar to those obtained by direct calculation with the postulated mechanism.

## RESULTS AND DISCUSSION

The postulated chemical mechanism was based on the mechanism developed by Dove and Warnatz (1983) which contains 15 species and 40 elementary reactions (Table I) and used in order to compare measured and modeled burning velocities. Most rate constants values have been updated according to the new estimation of Warnatz (1984) except for reactions (9) and (30) which have been taken from the Lawrence Livermore Laboratory data base revised in 1985. For the three-body reactions, we have assigned equal collision efficiencies to all species and have chosen the recommended rate value for  $[M] = [\text{N}_2]$  or  $[\text{Ar}]$ . This choice is supported by the relative amount of N<sub>2</sub> (70%) present in the gas mixture.

### *Mole Fraction Profiles*

For the stoichiometric methanol-air flame, the experimental and computed stable and labile species profiles are shown in Figure 4. The flame has been computed in the same

TABLE I  
 Dove-Warnatz methanol oxidation mechanism

	Reaction	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i>
1	H + O <sub>2</sub> → O + OH	1.2E17	-0.91	16531
2	O + OH → H + O <sub>2</sub>	1.8E13	0	0
3	O + H <sub>2</sub> → OH + H	1.5E7	2	7560
4	H + OH → O + H <sub>2</sub>	6.7E6	2	5574
5	OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	1.0E8	1.6	3301
6	H + H <sub>2</sub> O → OH + H <sub>2</sub>	4.6E8	1.6	18588
7	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	1.48E9	1.14	0
8	H <sub>2</sub> O + O → OH + OH	1.5E10	1.14	17272
9	H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	1.6E15	0	-1000
10	H + HO <sub>2</sub> → OH + OH	1.5E14	0	1004
11	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.5E13	0	694
12	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2.0E13	0	0
13	OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	2.0E13	0	0
14	CO + OH → CO <sub>2</sub> + H	4.4E6	1.5	-742
15	CO <sub>2</sub> + H → CO + OH	1.6E14	0	26340
16	CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.31E12	0	19426
17	CH <sub>3</sub> OH + H → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	4.0E13	0	6100
18	CH <sub>3</sub> OH + O → CH <sub>2</sub> OH + OH	1.0E13	0	4689
19	CH <sub>3</sub> OH + OH → CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	1.0E13	0	1700
20	CH <sub>2</sub> OH + H → H <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	3.0E13	0	0
21	CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O	1.0E13	0	7177
22	CH <sub>2</sub> OH + M → CH <sub>2</sub> O + H + M	1.0E14	0	25120
23	CH <sub>2</sub> O + H → CHO + H <sub>2</sub>	2.5E13	0	3995
24	CH <sub>2</sub> O + O → CHO + OH	3.5E13	0	3517
25	CH <sub>2</sub> O + OH → CHO + H <sub>2</sub> O	3.0E13	0	1196
26	CHO + H → CO + H <sub>2</sub>	2.0E14	0	0
27	CHO + OH → CO + H <sub>2</sub> O	5.0E13	0	0
28	CHO + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub>	3.0E12	0	0
29	CHO + M → CO + H + M	2.5E14	0	16818
30	CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> → CHO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.0E11	0	8000
31	CHO + HO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.0E14	0	3000
32	CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → CHO + HO <sub>2</sub>	2.0E18	-0.75	48397
33	OH + OH + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M	1.3E22	-2	0
34	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.0E12	0	0
35	H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	7.3E11	0	18684
36	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.7E12	0	3756
37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H → H <sub>2</sub> O + OH	1.0E13	0	3588
38	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O → HO <sub>2</sub> + OH	2.8E13	0	6411
39	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	7.0E12	0	1435
40	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M	1.2E17	0	45454

Reaction rates in cm<sup>3</sup> mol s cal,  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ .

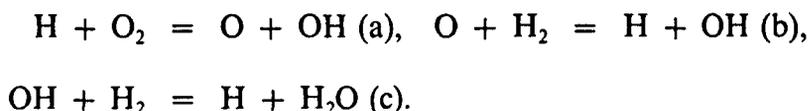
Third-body efficiency coefficient: [M] = [N<sub>2</sub>].

conditions as the experiments: 12.5% CH<sub>3</sub>OH-17.5% O<sub>2</sub>-70% N<sub>2</sub> (equivalence ratio:  $\phi = 1.08$ ), pressure of 0.105 atmosphere, inlet mass flow rate of  $3.152 \times 10^{-3}$  g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. The measured perturbed temperature profile was introduced as an input parameter to compensate for the cooling effect of the flame by the probe and the burner; thus only the species transport equation has been solved. To start its first iteration the program needs an initial guess of the solution. For this estimate we introduce the experimental values of the following parameters: position and thickness (1.5 mm) of the reaction zone, mole fractions of intermediate species, mole fractions

of molecular and unstable species in the postflame region. On the final nonuniform grid, 31 points were used, with 19 of them in the flame zone.

The vertical lines locate the luminous flame fronts of the reaction zone. For CO and H<sub>2</sub> (Figure 4a), the present mechanism predicts concentrations larger than those measured whereas the reverse holds for CO<sub>2</sub> profile. The CO and H<sub>2</sub> maxima are located at the same position in the flame ( $d = 1.75$  mm) in both experimental and modeling studies. The H, O and OH computed profiles (Figure 4b) are slightly delayed relative to the experimental ones and the peak values seem to be overpredicted, especially for H atom. The H, O and OH concentrations are low in the first part of the reaction and become important only after the major part of CH<sub>3</sub>OH has been consumed. Under these conditions, their concentrations are mainly governed by the H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-CO mechanism. This agrees with the experimental and simulated results obtained by Andersson *et al.* (1984), Olsson *et al.* (1986), Westbrook and Dryer, (1980) and more recently Taniguchi *et al.* (1987a and 1987b) in similar flames.

In order to validate our experimental procedure, the radical mole fractions have been calculated in the burned gases ( $d = 8$  mm) assuming our experimental perturbed temperature profile ( $T = 1610$  K), the experimental molecular mole fraction profiles, and the partial equilibrium with balance of the fast following reactions



Then the values of

$$\begin{aligned} X_{\text{OH}} &= (K_a K_b X_{\text{O}_2} X_{\text{H}_2})^{1/2}, & X_{\text{H}} &= K_c (X_{\text{H}_2}/X_{\text{H}_2\text{O}}) X_{\text{OH}}, \\ X_{\text{O}} &= K_a X_{\text{O}_2} (X_{\text{H}}/X_{\text{OH}}) \end{aligned}$$

were determined with equilibrium constants  $K$  for reactions (a)–(c) obtained from the CHEMKIN thermodynamic data base. These values have been compared with the experimental and computed mole fractions. In Table II we report, together with the experimental values, two computed values based on different basic assumptions: the partial equilibrium hypothesis and the Dove–Warnatz mechanism. The experimental radical concentrations are in very good agreement with those calculated assuming partial thermodynamic equilibrium; this observation supports the validity of our experimental method. The small differences between experimental and computed values need further comment: the computed O and H concentrations are larger than the experimental ones by a factor of about 1.7 and 3.2 respectively. This discrepancy is consistent with an uncertainty of roughly a factor of 3 for most rate constants included in the mechanism (Dove and Warnatz, 1983; Warnatz, 1984).

TABLE II  
Radical Mole Fractions in the postflame ( $d = 8$  mm)

Radical	Experimental	Calculated	
		Partial equilibrium	Warnatz Model
H	$3.2 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$10.4 \times 10^{-3}$
O	$11 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$	$18 \times 10^{-4}$
OH	$3 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$

Particularly the most important reactions  $\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (29),  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$  (17),  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$  (22) and  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  (1), with uncertainty factors close to 3 for reactions (1), (17) and (29) and 10 for reaction (22), play a prominent role on the H atom concentration profile. Compared to the most important reaction  $\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (29) the reactions (17), (22) and (1) have respectively sensitivity factors of 66.7, 61 and 52.4 percent with respect to H atoms. Furthermore, for the reaction (1) and its reverse (2), the equilibrium constant (0.085) taken from thermodynamic data is different from the value obtained with the forward and backward kinetics rate ratio (0.046) using the Dove-Warnatz mechanism ( $T = 1610 \text{ K}$ ).

All these reactions share a common strong impact upon the H atom concentration, either through their effect on methanol consumption (reaction (17)), the chain branching (reaction (1)) or by converting other radicals into H atoms (reactions (22) and (29)). This reflects the important sensitivity of H atoms to the mechanism used.

These discrepancies, more significant for labile species, might also be connected to our assumption of equal collision efficiencies. To test it, we have also performed a flame simulation with the Dove-Warnatz definition:

$$[\text{M}] = 2.5[\text{H}_2] + 1.9[\text{CO}] + 3.75[\text{CO}_2] + 5[\text{CH}_3\text{OH}] + 16[\text{H}_2\text{O}] \\ + [\text{N}_2] + [\text{O}_2].$$

In these conditions, we observed (i) a small shift of all profiles towards the burner ( $\approx 0.65 \text{ mm}$ ) connected to the increased reaction rates, (ii) identical computed mole fractions of stable species and (iii) slight differences of maximum values for H (+11.5%), O (+7.5%) and OH (+2.4%) and for other minor species like  $\text{HO}_2$  (-12.5%),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (+1.37%),  $\text{CH}_2\text{OH}$  (+10.15%) and  $\text{CH}_2\text{O}$  (-7.6%). On the contrary for the formyl radical, the peak mole fraction is substantially reduced (49.5%). According to the sensitivity analysis, the HCO decomposition by reaction (29) has a predominant role and is very sensitive to collision efficiency definition. The way [M] has been defined has increased the formyl radical decomposition rate by a factor of approximately 2.5 and explains the reduction of HCO mole fraction.

Experimental investigation and direct modeling of flames each present their own drawbacks. While for experimental study by probe sampling procedure it is difficult to achieve measurements for all of the species concentrations in the flame and to adjust the temperature profile (Biordi, 1977), it is clear that the uncertainties in the kinetics have significant effects on the computed species profiles (Westbrook and Dryer, 1980; Dove and Warnatz, 1983; Olsson *et al.*, 1986). Usually, a rough check relies on a crude inspection of the global shape of the concentration curves; the possible disagreements are generally assigned to the experimental uncertainties and accuracies of transport and kinetics data for simulation. However, shifts between experimental and modeled mole fraction profiles are not easily taken into account, particularly in narrow reaction zones with large concentration gradients. Thus the comparison between experimental and modeled net reaction rates, which are directly connected to the flame chemistry, presents a new interesting step in flame structure analysis.

#### *Net Reaction Rates Profiles of Chemical Species*

The  $K_i$  values may be directly derived from the experimental temperature and mole fraction profiles of all the observed species in the flame by application of a flame structure

code like CALFLA. Then these values are compared with those obtained by assuming a detailed kinetics mechanism and by using the experimental data (Biordi *et al.*, 1974; Akrich *et al.*, 1978; Vandooren and Van Tiggelen, 1981; Taniguchi *et al.*, 1987b).

However, when mole fraction profiles of a few species are lacking, it becomes difficult to calculate all the net reaction rates. This is particularly true in our situation with only ten species investigated simultaneously by ESR and gas chromatography. Even with other powerful experimental analysis methods, such as molecular beam mass spectrometer techniques, where additional important species such as  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ , . . . (Vandooren and Van Tiggelen, 1981; Andersson *et al.*, 1984; Taniguchi and Yoshida, 1987b) have been monitored in methanol flames, the determination of all of the net reaction rates is not always possible. However, in a few favourable situations with flame stoichiometry involving particular reaction paths, it has proved possible to determine some rate constants of elementary reactions (Vandooren and Van Tiggelen, 1981).

If the agreement between experimental and modeled mole fraction profiles is acceptable, a new fruitful comparison is apparent between the net reaction rates

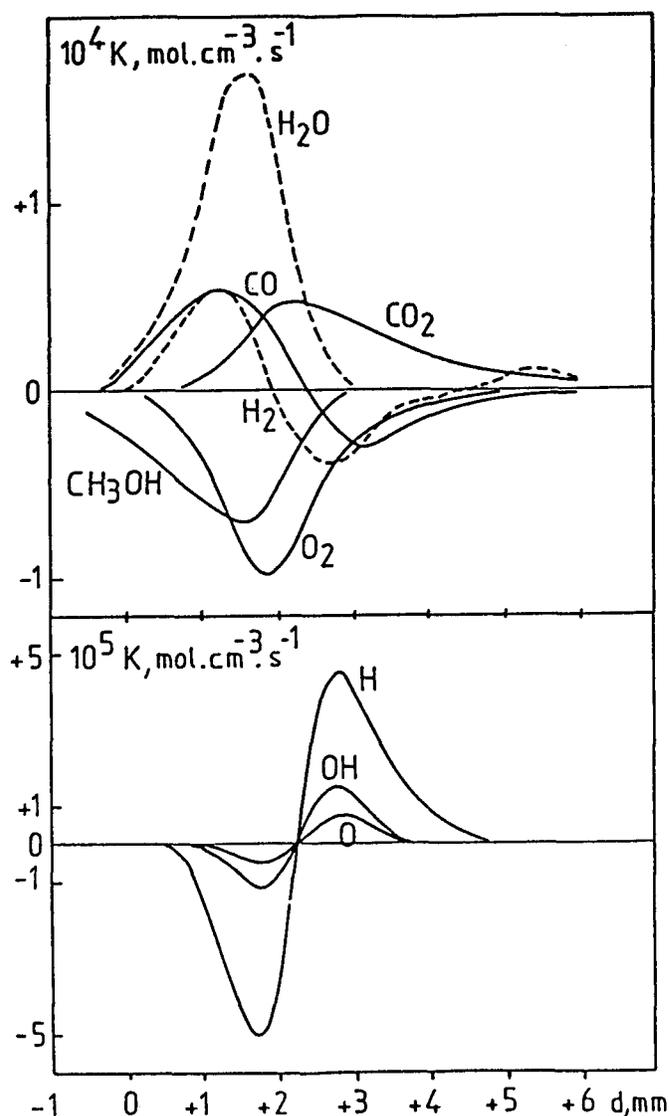


FIGURE 6 Net reaction rates calculated from experimental mole fraction profiles by CALFLA program code.

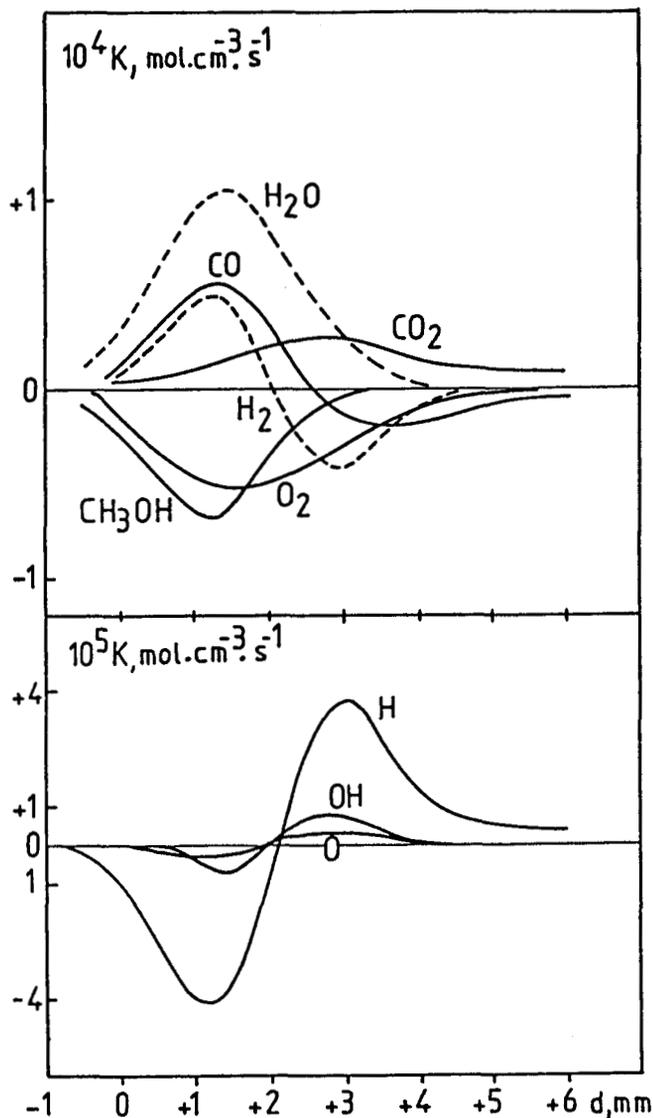


FIGURE 7 Net reaction rates computed from Dove-Warnatz mechanism.

obtained from the simulated concentration profiles and those inferred from our experimental data by CALFLA. For the stoichiometric methanol-air flame the results are plotted in Figures 6 and 7. The profiles exhibit a similar shape, and quantitatively  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  and  $\text{OH}$  rate profiles give the best agreement between experiment and model. It is obvious that the  $\text{CO}_2$  profiles are particularly different in the rising part (Figure 4a); the "experimental"  $\text{CO}_2$  formation rate reaches a maximum value ( $4.6 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) larger by a factor of about 1.7 than the "modeled" one. Surprisingly, the same difference is found for the maximum formation rate of  $\text{H}_2\text{O}$  though experimental and computed  $\text{H}_2\text{O}$  profiles are very similar.

By this approach, it is clear that we obtain a new interesting step of comparison between experimental and modeled results. In addition, the net reaction rate profiles show the importance of diffusion phenomena and illustrate the chemical and physical significance of the flame description in terms of preheat, reaction and post flame zones. In the cold zone, up to  $-0.5 \text{ mm}$ , no chemical reaction occurs and  $K_i \approx 0$  for all species. Here transport is dominant and leads to significant changes in concentration and temperature. In the reaction zone, the most important region, rapid reactions dominate, converting methanol and molecular oxygen into the intermediates  $\text{CO}$ ,

TABLE III

Species	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H	O	OH
$X_u/X_p$	1.14	1.17	0.93	1.14	0.98	0.91	1.21	1.69
$K_u/K_p$	1.51	1.10	1.19	0.84	1.29	1.41	1.48	2.20
Species	HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CHO	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> OH			
$X_u/X_p$	0.54	0.04	1.13	0.70	1.55			
$K_u/K_p$	2.89	0.42	1.09	3.00	6.78			

Mole fraction and net reaction rate ratios computed by using the unperturbed ( $X_u$ ,  $K_u$ ) and perturbed ( $X_p$ ,  $K_p$ ) temperatures.

$X_u$  and  $X_p$  are relative to the postflame values ( $d = 8$  mm) for O<sub>2</sub> to OH species and to the peak values for HO<sub>2</sub> to CH<sub>2</sub>OH species.

$K_u$  and  $K_p$  are the maximum net reaction rates for all species.

CH<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> and the products CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Finally, in the hot zone the reaction rates curve for all the species at  $d > 3$  mm and this reflects the relatively slow approach to equilibrium (Papp *et al.*, 1975).

#### *Mole Fraction and Net Reaction Rate Profiles Sensitivity to Temperature and Sampling Probe*

In order to investigate the sensitivity of the temperature profile and therefore of the sampling probe, on the computed species mole fractions and net reaction rate profiles, we have also modeled the flame by using the unperturbed temperature profile (without probe in Fig. 1b). The results are presented in Table III in terms of ratios with the values computed by using the perturbed temperature profile (with probe).

The effect of the sampling cone varies according to the studied species and is often more important on the net reaction rates. For major species and intermediate species like H, O and HCO the mole fraction and net reaction rate maximums are slightly affected. However O<sub>2</sub>, H and O species exhibit a sharper mole fraction profile in agreement with an increase of net reaction rates up to 50 percent. On the contrary the hydroxyl radical and the minor intermediate species are strongly affected: the net reaction rate maximum decreases by a factor of 2 for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and increases by a factor of 2.2 to 6.8 for OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O or CH<sub>2</sub>OH.

Finally the effect of temperature profile and/or sampling probe results in (i) an important shift ( $\approx 2$  mm) of the profiles towards the burner, (ii) a greater delay of the reaction zone consistent with a greater temperature gradient without probe and (iii) a strong modification of the net reaction rates for OH and non-measured intermediate species like HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O and CH<sub>2</sub>OH. As already noticed by a few investigators (Andersson *et al.*, 1984; Biordi *et al.*, 1974 and 1977), this shows the importance of temperature determination on computed species especially for intermediate species. Furthermore considering the good agreement obtained both in location and shape for the investigated species mole profiles (Fig. 4), our method of temperature investigation is quite satisfactory.

#### *Individual Contributions of the Reactions to the Net Reaction Rates*

The relative rates of individual elementary reactions vary across the flame and induction zones. It can be interesting to specify the role of each reaction in the

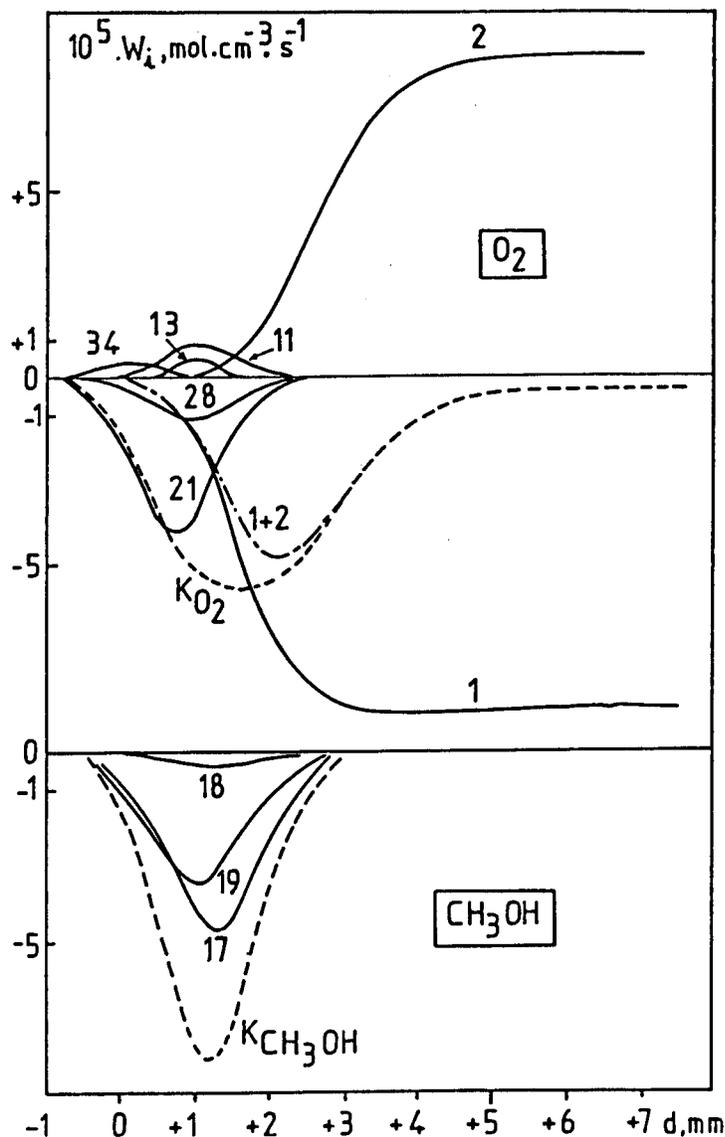


FIGURE 8 Individual contributions of the elementary reactions to the net reaction rate of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{O}_2$  species.

methanol flame if we know the total concentration profiles especially for the minor species  $\text{CHO}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_2\text{OH}$ , which are important intermediates in the Dove-Warnatz mechanism. Actually this is only possible in the case of the computed flame for which the chemical mechanism has been validated by the previous methods.

The individual contributions of the elementary reactions to the net reaction rates for  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}$  species are plotted in Figures 8, 9 and 10. For these five analyzed species, the  $K_i$  values presented in dashed lines are equal to the sum of all the consumption and formation reaction rates for each species.

1 *Reactions of methanol* According to the Dove-Warnatz mechanism, methanol disappears by the radical abstraction reactions:



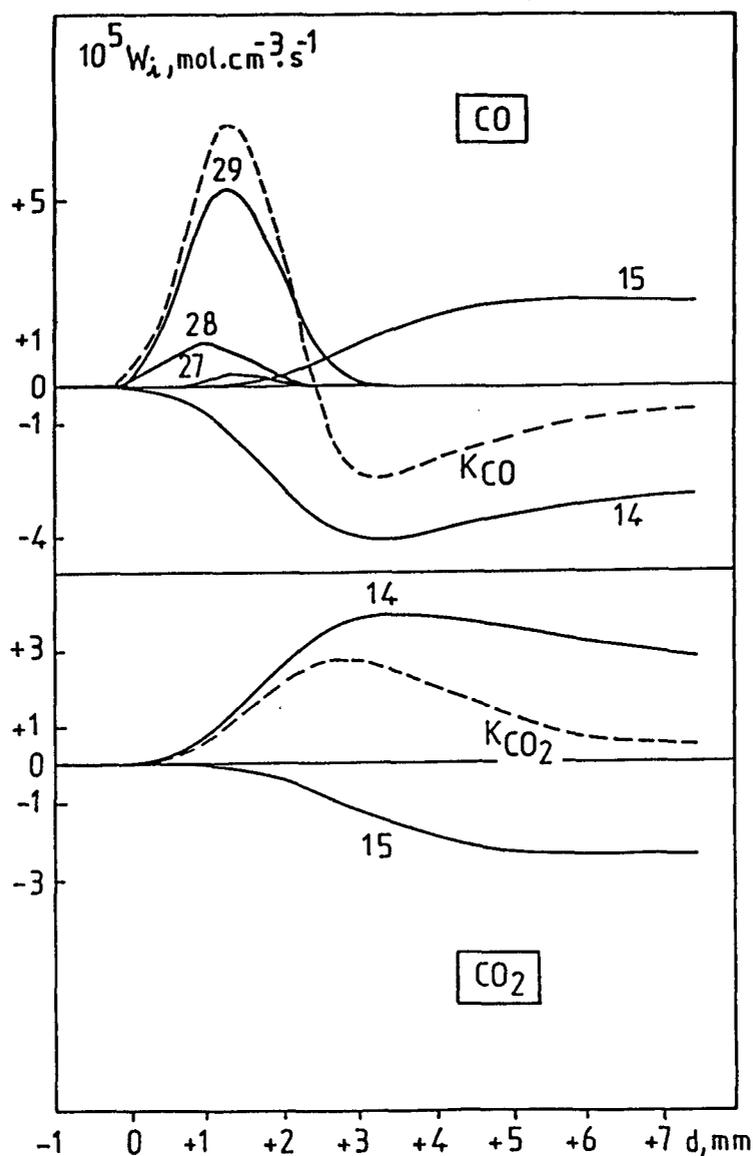
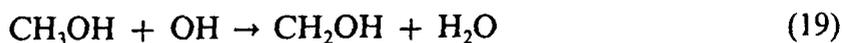
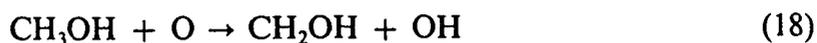


FIGURE 9 Individual contributions of the elementary reactions to the net reaction rate of CO and CO<sub>2</sub> species.



All these primary reactions paths yield the hydroxymethyl radical which decomposes rapidly into formaldehyde. Thus the net reaction rate of CH<sub>3</sub>OH is written as:

$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = -k_{16}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{HO}_2) - k_{17}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}) - k_{18}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{O}) \\ - k_{19}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{OH})$$

Since the reactions with O and HO<sub>2</sub> are relatively slow, with maximum rates values of  $3.6 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $-3 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  at  $d = 1.25 \text{ mm}$ , the main attack is by OH and H, which are responsible of the largest fraction (98 percent) of methanol consumption. In stoichiometric conditions, reaction (17) accounts for

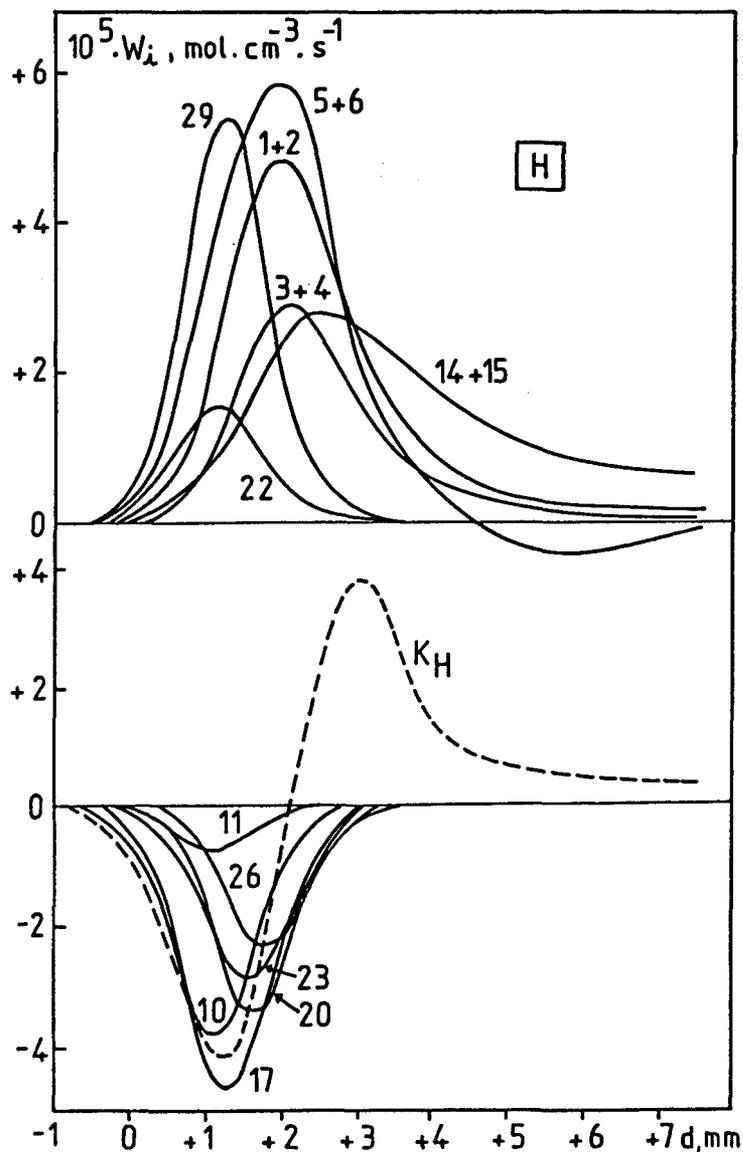


FIGURE 10 Individual contributions of the elementary reactions to the net reaction rate of H atoms.

approximately 57 percent of the global methanol consumption. Another 41 percent of methanol reacts with OH radicals. Practically, in the reaction zone, the consumption rate of methanol may be written as:

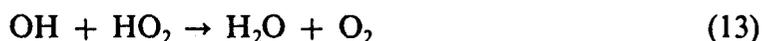
$$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = -[k_{19}(\text{OH}) + k_{17}(\text{H})] \times (\text{CH}_3\text{OH})$$

2 *Reactions of molecular oxygen* Three reactions have to be taken into account:



In the reaction zone, reaction (21) begins to compete significantly with conventional chain branching reactions (1) and (2) and provides almost 100 percent of the O<sub>2</sub>

consumption rate up to  $d = 0.75$  mm in the flame front. Furthermore, the reactions (9), (12), (31), (32) and (34) involving hydroperoxyl radical  $\text{HO}_2$  have a small and not significant effect on  $\text{O}_2$  decay. For  $d = 1.25$  mm, reactions (1) and (21) have the same rate ( $-2.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) representing half of the  $\text{O}_2$  consumption rate. The formation reactions of molecular oxygen



which compete with reaction (28)



reach maximum values and affect the chain branching rate as termination reactions. In the postflame zone the main reaction consuming  $\text{O}_2$  is reaction (1). Since the radical concentration increases, the reverse reaction (2) becomes non-negligible. The observed net reaction rate for  $\text{O}_2$  (plotted as 1 + 2 in Figure 6) is therefore given by the expression

$$K_{\text{O}_2} = -k_1(\text{H})(\text{O}_2) + k_2(\text{O})(\text{OH})$$

The system  $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$  is then the single major reaction path for  $\text{O}_2$  in the postflame zone.

3 *Reactions of CO and CO<sub>2</sub>* For the  $\text{CO}/\text{CO}_2$  system, the reactions



and the reactions involving CHO dominate. The reactions (26) and (27) play a minor role on the CO profile.

In the reaction zone, a rank ordering of the reaction rates indicates that the most important path is reaction (29)



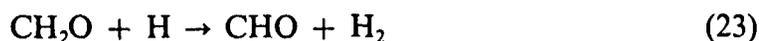
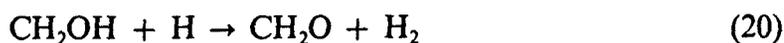
accounting for as much as 75 percent of CO formation. The uncertainty in the rate constant (29) is thus of great importance. Unfortunately a comparison with the base mechanism developed by Westbrook and Dryer (1979) shows that the value given by Dove-Warnatz is five times larger.

The second most influential step in the CO concentration profile is reaction (28), which appears to be five times slower than reaction (29) and competes with reaction (14). Above the position of minimum CO profile ( $d = 3.25$  mm), the CO consumption assigned to reaction (14) is decreasing and becomes quickly balanced by the back reaction (15) in the postflame region. Finally, the equilibrium composition is attained via the  $\text{CO}-\text{H}_2-\text{O}_2$  reaction mechanism.

4 *Reactions of H atoms* For H atoms, which play a crucial role and show a weaker agreement between experimental and calculated results (Fig. 4), the kinetic scheme is more complex.

In the flame zone, H atoms are mostly produced by HCO and CH<sub>2</sub>OH decomposition (reactions (22) and (29)) and consumed by a competitive attack on methanol (17) and hydroperoxyl radical (reactions (10) and (11)). Due to the uncertainties of their rate constants, CHO and CH<sub>2</sub>OH decomposition reactions may introduce large variations of the computed profiles not only for H atom but also for other species. Furthermore at this temperature range (1300 K–1500 K) and for the two H + HO<sub>2</sub> reactions, the OH + OH product channel (reaction (10)) predominates and is more than five times as fast as the H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> channel (reaction (11)).

In the postflame zone, at higher temperatures (1500 K–1640 K), the subsystem involving the four pairs of forward/backward reactions (1 + 2), (3 + 4), (5 + 6) and (14 + 15) becomes the most important pathway of H production and competes directly with the H<sub>2</sub> formation channel described by the sequence:



In the burned gases, the reaction CO + OH = CO<sub>2</sub> + H (14 + 15) and the conventional chain branching reactions H + O<sub>2</sub> = O + OH (1 + 2) and O + H<sub>2</sub> = OH + H (3 + 4) become the most important pathways of H production and finally the H concentration is simply controlled by the equilibrium conditions for CO–CO<sub>2</sub> reactions (14 + 15).

The reactions (9) and (35) to (37), with rates ranging from  $-2.5 \times 10^{-7}$  to  $5 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  have no significant effect on H atom profile.

Considering the minimum uncertainty factor of 3 for the rate constants used in the Dove–Warnatz mechanism (Dove and Warnatz, 1983; Warnatz, 1984), it should be apparent from this discussion that the choice of reaction parameters also requires extensive study to elucidate their effects on computed results, especially for the four pairs of forward and backward reactions involved.

## CONCLUSION

Experimental and computed analysis of a laminar premixed stoichiometric methanol-air flame stabilized at low pressure have been compared. The species were detected by coupling gas chromatography and electron spin resonance for H, O and OH, according to a general procedure already described. The perturbed temperature profile was obtained after correction for radiation losses and the cooling effect of the quartz sampling probe.

The experimental data are in fairly good agreement with the computed values analyzed in terms of a revised version of the Dove–Warnatz mechanism.

It is shown that the analysis of the structure of flames may be performed by coupling different numerical methods. Two codes using the general formalism of the CHEMKIN chemical code package have been used. The first one is the flame modeling code, PREMIX, developed and SANDIA; the second one is a home-made code, CALFLA, which calculates the net reaction rates of the species. The comparison between experimental and computed results may be realized at two levels. The first compares experimental and modeled mole fraction profiles. The second

compares the net reaction rates calculated from the mechanism with those obtained from the treatment of the experimental results. Furthermore the individual contributions of the different elementary reactions to the net reaction rates appears as a powerful means to describe the importance of the reactions along the flame. This latter investigation may be connected with classical sensitivity analysis of computed mechanisms.

Using the reaction mechanism as stated, the computed and experimental results provide useful corroboration for the current understanding of the methanol reaction mechanism.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank P. Milon and J. M. Teuler for their assistance in the computer calculations.

#### REFERENCES

- Akrich, R., Vovelle, C. and Delbourgo, R. (1978). Flame profiles and combustion mechanisms of methanol-air flames under reduced pressure, *Combust. Flame* **32**, 171.
- Andersson, L. L., Christenson, B., Höglund, A., Olsson, J. O. and Rosengren, L. G. (1984). Structure of premixed laminar methanol-air flames: experimental and computational results. *Prog. Astronaut. Aeronaut.* **95**, 164.
- Aronowitz, D., Santoro, R. J., Dryer, F. L. and Glassman, I. (1979). Kinetics of the oxidation of methanol: experimental results semi-global modeling and mechanistic concepts. *Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, p. 633, The Combustion Institute.
- Biordi, J. C., Lazzara, C. P. and Papp, J. F. (1974). Molecular beam mass spectrometry applied to determining the kinetics of reactions in flames. I, Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probe. *Combust. Flame* **23**, 73.
- Biordi, J. C. (1977). Molecular beam mass spectrometry for studying the fundamental chemistry of flames. *Prog. Energy Combust. Sci.* **3**, 151.
- Bowman, C. T. (1975). A shock-tube investigation of the high-temperature oxidation of methanol. *Combust. Flame* **25**, 343.
- Cooke, D. F., Dodson, M. G. and Williams, A. (1971). A shock-tube study of the ignition of methanol and ethanol with oxygen. *Combust. Flame* **16**, 233.
- Dove, J. E. and Warnatz, J. (1983). Calculation of burning velocity and flame structure in methanol-air mixtures. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **87**, 1040.
- Kee, R. J., Miller, J. A. and Jefferson, T. H. (1980). CHEMKIN: A general-purpose, problem-independent, transportable, fortran chemical kinetics code package. Sandia National Laboratories Report, SAND80-8003.
- Kee, R. J., Warnatz, J. and Miller, J. A. (1983). A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase viscosities, conductivities, and diffusion coefficients, Sandia National Laboratories Report, SAND83-8209.
- Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D. and Miller, J. A. (1985). A fortran program for modeling steady one-dimensional laminar premixed flames, Sandia National Laboratories Report, SAND85-8240.
- Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E. and Miller, J. A. (1986). A fortran computer code package for the evaluation of gas-phase multicomponent transport properties, Sandia National Laboratories Report, SAND86-8246.
- Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A. (1987). The chemkin thermodynamic data base, Sandia National Laboratories Report, SAND87-8215.
- Kent, J. H. (1970). A noncatalytic coating for platinum-rhodium thermocouples, *Combust. Flame* **14**, 279.
- Madden, H. H. (1978). Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least-squares fit smoothing and differentiation of digital data. *Anal. Chem.* **50**, 1383.
- Noda, S., Demise, H., Claesson, O. and Yoshida, H. (1984). Electron paramagnetic resonance studies on labile intermediates in a free-burning methanol-air flame. Effects of H<sub>2</sub>O and HBr additions, *J. Phys. Chem.* **88**, 2552.
- Olsson, J. O., Karlsson, L. S. and Andersson, L. L. (1986). Addition of water to premixed laminar methanol-air flames: experimental and computational results, *J. Phys. Chem.* **90**, 1458.
- Olsson, J. M. and Andersson, L. L. (1987). Sensitivity analysis based on an efficient brute-force method, applied to an experimental CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> premixed laminar flame. *Combust. Flame* **67**, 99.

- Olsson, J. O., Olsson, J. M. and Andersson, L. L. (1987). Lean premixed methanol flames; a computational study, *J. Phys. Chem.* **91**, 4160.
- Papp, J. F., Lazzara, C. P. and Biordi, J. C. (1975). Chemical flame inhibition using molecular beam mass spectrometry. Bureau of Mines Report of Investigations, RI 8019.
- Pauwels, J. F., Carlier, M. and Sochet, L. R. (1982). Analysis by gas-phase electron spin resonance of H, O, OH and halogen atoms in flames, *J. Phys. Chem.* **86**, 4330.
- Pauwels, J. F., Carlier, M., Devolder, P. and Sochet, L. R. (1986). An ESR study of labile species in methanol-air flames doped with hydrogen sulfide, *J. Phys. Chem.* **90**, 4377.
- Savitzky, A. and Golay, J. E. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chem.* **36**, 1627.
- Sephrad, A., Marshall, R. M., Purnell, H. (1979). A simple preparation of stable, nonreactive surfaces for gas kinetic studies of reactions of hydrogen atoms. *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 411.
- Taniguchi, M. and Yoshida, H. (1987a), ESR and mass-spectrometric studies of methanol combustion, I. The correlation between labile and stable chemical entities in free-burning methanol-air flames under atmospheric pressure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1249.
- Taniguchi, M. and Yoshida, H. (1987b). ESR and mass spectrometric studies of methanol combustion, II. Correlation between labile and stable chemical species in methanol-oxygen-argon flame at low pressure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1617.
- Tsuboi, T. and Hashimoto, K. (1981). Shock tube study on homogeneous thermal oxidation of methanol. *Combust. Flame* **42**, 61.
- Vandooren, J. and Van Tiggelen, P. J. (1981). Experimental investigation of methanol oxidation in flames: mechanisms and rate constants of elementary steps. *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, p. 473, The Combustion Institute.
- Warnatz, J. (1984). *Combustion Chemistry*, Gardiner, Jr., W. C., Ed.; Springer: New York.
- Westbrook, C. K. and Dryer, F. L. (1979). A comprehensive mechanism for methanol oxidation. *Combust. Sci. and Technol.* **20**, 125.
- Westbrook, C. K. and Dryer, F. L. (1980), Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures, *Combust. Flame* **37**, 171.
- Westenberg, A. A. and Fristrom, R. M. (1960). Methane-oxygen flame structure, II, Conservation of matter and energy in the one-tenth atmosphere flame. *J. American Chem. Soc.* **64**, 1393.

## Influence of Equivalence Ratio on the Structure of Low-Pressure Premixed Methanol-Air Flames

J. F. PAUWELS, M. CARLIER, P. DEVOLDER, and L. R. SOCHET

*Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, UA CNRS 876, Université des Sciences et Techniques de Lille, Flandres Artois, 59655 Villeneuve D'Ascq Cedex, France*

Five low-pressure premixed methanol-air flames were analyzed at different equivalence ratios between 0.82 and 1.50. Mole fraction profiles were measured for nine species using a sampling probe/gas chromatography/electron spin resonance technique. Experimental data were compared with predictions from a one-dimensional flame model using a reduced chemical kinetic mechanism. This mechanism, including only 18 species and 34 pairs of elementary reactions, and the rate constants were in accord with recently recommended values. For the species examined in the five flames, a satisfactory agreement was obtained in shape, magnitude and also in location (except for the lean flame). The removal of CH<sub>3</sub>OH was dominated by CH<sub>2</sub>OH and HCO reactions, especially their decomposition and consumption by O<sub>2</sub>, with fast subsequent production of CH<sub>2</sub>O and CO. A reaction path analysis, including the calculation of net reaction rates and the individual contributions of the elementary reactions, is used to interpret the model.

### INTRODUCTION

A structural analysis of methanol flames has been made using molecular beam mass spectrometry [1-5], and gas chromatography [6] coupled with electron spin resonance measurements [7, 8]. First of all, Akrich et al. [6] studied three low-pressure premixed methanol-air flames ( $\phi = 0.77, 1.08,$  and  $1.53$ ) by gas chromatography of molecular products. Mole fractions of H, O, and OH species were calculated from experimental results and the reaction mechanism was based on that of Bowman [9]. More recently, Vandooren et al. [1] and Olsson et al. [3] have investigated lean methanol flames at low pressure by using molecular beam sampling coupled with mass spectrometric analysis. Taniguchi et al. [4, 5] used mass spectrometric detection combined with electron spin resonance for stoichiometric flame at atmospheric pressure.

A number of detailed kinetic mechanisms of methanol combustion have been proposed. The

first, by Westbrook and Dryer [10], involved 26 chemical species and 84 pairs of elementary reactions and was principally employed to simulate laminar flame properties of methanol-air mixtures [10, 11]. In this mechanism, however, some important rate constants, for example, those involving methanol decomposition or reaction with OH and H, were adjusted in the computational study. More recently, Dove and Warnatz [12] have compared experimental burning velocities and the structure of methanol-air flames in the pressure range 0.063-16 atm with those calculated from a simpler mechanism comprising 15 chemical species involved in 40 elementary reactions, and where reverse reactions were included only for some of the steps. Olsson et al. [2] and Andersson et al. [13] have also compared experimental and computational results of a low-pressure stoichiometric methanol flame: after sensitivity analysis, the Westbrook-Dryer mechanism was reduced to 18 species and 55 pairs of reactions. Comparison with the scheme proposed by

Dove and Warnatz [12] showed some differences between the computed results obtained with these various mechanisms; in particular, the discrepancy in the location of the species profiles shows the importance of some of the rate parameters. Dove and Warnatz [12], Warnatz [14] and Olsson et al. [2] all mention the predominant role of HCO reactions, especially HCO decomposition, upon the methanol flame position. Unfortunately, to our knowledge, no direct measurement is available for HCO decomposition, and this is generally obtained from the rate constant for the reverse reaction and the equilibrium constant. The rate parameters used by Westbrook and Dryer for the reactions  $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  and  $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$  are too low and not within the uncertainty interval of recommended values [10, 15]. Furthermore, with the Dove-Warnatz mechanism, for the very important chain branching reaction occurring in flames,  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$  and its reverse, the equilibrium constant taken from thermodynamic data differs by a factor of approximately 2 (at 1610 K) from the ratio of the rate constants for the forward and backward reactions.

Recently, exhaustive elementary reaction schemes proposed for the chemistry of flames have been reduced to a smaller number of steps that contain the essential information of a large mechanism, at least for major species. For example, Paczko et al. [16] have obtained a quasi-global four-step mechanism for methanol flame by using steady-state assumptions for some intermediaries.

If methanol is used as an alternative fuel or as an antiknock additive to hydrocarbons, reliable data are required about its combustion kinetics. Furthermore, when taking into account uncertainties in the kinetics databases, it appears that more experiments are necessary to achieve a better understanding of the mechanism of methanol combustion. Thus, we have studied the effect of equivalence ratio on the structure of methanol-air flames experimentally and compared the data with the predictions of models. In particular, mole fractions and net reaction rate profiles of the stable and unstable species have been compared in order to validate a reduced and updated version

of the original Westbrook-Dryer mechanism. A reaction path analysis, including the contribution of some elementary reaction pairs, has been used to discuss this model.

## EXPERIMENTAL METHOD

Five methanol-air flames burning at 0.105 atm have been studied, in the equivalence ratio range 0.82–1.5, by coupling gas chromatographic analysis for the molecular stable species ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) with the electron spin resonance measurements for H, O, and OH. The details of the experimental procedure have been described previously [7, 17] and only the main features are repeated here. The samples were extracted by a quartz probe at low pressure ( $3 \times 10^{-2}$  torr). In order to take into account the possible destruction of labile species into the sampling probe before detection, an extrapolation method to zero pressure [17] was used for the quantitative detection of H, O atoms and OH radical in the flame. Although the species  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , and  $\text{CH}_3\text{O}$  have been detected in methanol flames [1, 2, 4] they have not been monitored in the present study.

A good method of evaluating the accuracy of the experimental data is to examine the conservation of atomic species [18]; this is checked by evaluating the sum  $\sum n_i K_i = 0$ , where  $n_i$  is the number of atoms of a particular element in a molecule of species  $i$  and  $K_i$  the net reaction rate of that species.  $K_i$  was directly deduced from experimental results via our own flame structure code (CALFLA) [19]; the maximum deviations for the elements C, H, and O are 12%, 21%, and 5%, respectively, which are good compared to other work on flames [20, 21]. The temperature was measured with a coated Pt-Rh 18 (Pt-30%Rh-Pt-6%Rh) thermocouple in the presence of the probe [19]. The radiation losses were corrected using the electric compensation method. The accuracy of the temperature measurements was about 3%.

Table 1 summarizes the experimental physical properties of the studied flames. The luminous flame fronts were measured by a cathetometer and considered as flame thickness. The smaller

TABLE I

Summary of Experimental Conditions and Characteristics of the Flames Studied  
(Initial Temperature 298 K; Initial Pressure 0.105 atm)

Flame <sup>a</sup>	I	II	III	IV	V
$X_{\text{CH}_3\text{OH}}^0$	0.099	0.113	0.125	0.146	0.146
$X_{\text{O}_2}^0$	0.181	0.177	0.175	0.171	0.166
$X_{\text{N}_2}^0$	0.72	0.71	0.70	0.683	0.668
$\phi$	0.82	0.95	1.08	1.28	1.50
$V_0$ (cm s <sup>-1</sup> )	23.6	27.2	26.4	24.0	22.1
$f$ (10 <sup>3</sup> g cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	0.96	3.43	3.15	3.03	2.79
$L$ (cm)	0.24	0.15	0.15	0.16	0.175
$T_m$ (K)	1605	1760	1640	1630	1580

<sup>a</sup>  $X_i^0$ , initial mole fractions of CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>.

$\phi$ , equivalence ratio.

$V_0$ , flame velocity.

$f$ , inlet mass flow rate.

$L$ , flame thickness.

$T_m$ , maximum flame temperature.

flame width, the higher flame speed, and the maximum flame temperature lie in the same region of near stoichiometric conditions on the lean side ( $\phi = 0.95$ ).

## COMPUTATIONAL METHOD

The flames were modeled as one-dimensional using CHEMKIN [22] and PREMIX [23] computer codes and the transport-properties package of Kee et al. [24, 25] was also used. Both molecular and thermal diffusion were included. In addition, the Lawrence Livermore Laboratory database was used as the CHEMKIN thermodynamic database.

We have modeled the different flames by using the experimental characteristics presented in Table 1. The expansion area ratio is assumed to be given by the linear relation.  $A = 1 + 0.17 d_b$ , where  $d_b$  is the distance from the burner. The experimentally measured temperature profile, obtained with the thermocouple bead at 0.25 mm from the probe tip, was introduced as an input parameter, and hence the energy equation is not solved. The experimental composition of the burned gas was used as the initial guess of the modeled solution on a 1-cm grid (equal to the entire experimental reaction zone) including six mesh points. Solution times were 0.5 to 1 cpu

minute on a SIEMENS VP200 vectoriel computer.

A kinetic sensitivity analysis procedure has been used to reduce and interpret the model and to understand how the solution profiles depend on the individual rate constants. Thus, for the whole reaction zone, the program computes the first-order elementary sensitivity coefficients [26, 27] in terms of mole fraction, defined as the gradients  $d \ln X_i / d \ln k_j$ , where  $X_i$  is the mole fraction of the species  $i$  and  $k_j$  the rate constant of the elementary reaction  $j$ . By a brute sensitivity analysis [28] the program can also change certain rate constants in turn: the variations in the mole fraction profiles (temporal position, shape, and/or amplitude) give a measure of the sensitivity to that rate constant.

## REACTION MECHANISM

The reaction mechanism tested to "reproduce" the experimental data is based on an updated version of the general set of reactions originally proposed by Westbrook and Dryer [10, 11] for methanol oxidation. All the reactions in this mechanism are implicitly reversible. The rate constants of reverse reactions have been related to the forward rate constants through the appropriate equilibrium constants.

TABLE 2  
Methanol Oxidation Mechanism<sup>a</sup>

Reaction	A	n	E	F
1. CH <sub>3</sub> OH + M = CH <sub>3</sub> + OH + M	5.12E42	-7.08	90045	2
2. CH <sub>3</sub> OH + OH = CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O	4.8E13	0.0	4500	
3. CH <sub>3</sub> OH + O = CH <sub>2</sub> OH + OH	1.0E13	0.0	4713	2.5
4. CH <sub>3</sub> OH + H = CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	2.12E7	2.1	4868	3
5. CH <sub>3</sub> OH + H = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	5.E12	0.0	5340	
6. CH <sub>3</sub> OH + HO <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9.632E10	0.0	12578	10
7. CH <sub>2</sub> OH + M = CH <sub>2</sub> O + H + M	1.14E43	-8.0	43009	4
8. CH <sub>2</sub> OH + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	1.0E14	0.0	5000	
9. CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> O + OH	1.987E13	0.0	0	3
10. CH <sub>3</sub> + O = CH <sub>2</sub> O + H	7.83E13	0.0	0	1.3
11. CH <sub>3</sub> + HCO = CH <sub>4</sub> + CO	1.204E14	0.0	0	2
12. CH <sub>3</sub> O + M = CH <sub>2</sub> O + H + M	3.913E37	-6.65	33262	4
13. CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	6.62E10	0.0	2603	2
14. CH <sub>2</sub> O + OH = HCO + H <sub>2</sub> O	3.43E9	1.18	-447	2
15. CH <sub>2</sub> O + O = HCO + OH	1.81E13	0.0	3080	1.5
16. CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub> = HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.99E12	0.0	11664	3
17. HCO + OH = CO + H <sub>2</sub> O	3.E13	0.0	0	3
18. HCO + M = H + CO + M	5.12E21	-2.14	20422	5
19. HCO + H = CO + H <sub>2</sub>	1.204E14	0.0	0	2
20. HCO + O = CO + OH	3.E13	0.0	0	3
21. CH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> = HCO + HO <sub>2</sub>	2.05E13	0.0	38945	2
22. HCO + O <sub>2</sub> = CO + HO <sub>2</sub>	5.12E13	0.0	1689	5
23. CO <sub>2</sub> + H = CO + OH	1.5E14	0.0	26427	1.2
24. CO + HO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + OH	1.5E14	0.0	23645	3
25. H + O <sub>2</sub> = O + OH	2.E14	0.0	16800	2
26. H <sub>2</sub> + O = H + OH	1.084E4	2.8	5920	2
27. H <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + H	6.38E6	2.0	2960	3
28. H <sub>2</sub> O + M = H + OH + M	3.5E15	0.0	105112	1.5
29. HO <sub>2</sub> + O = OH + O <sub>2</sub>	1.75E13	0.0	-397.4	1.2
30. HO <sub>2</sub> + H = OH + OH	1.68E14	0.0	874	2
31. HO <sub>2</sub> + H = H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	6.62E13	0.0	2126	2
32. HO <sub>2</sub> + OH = H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.45E16	-1.0	0	2
33. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	5.42E13	0.0	39740	5
34. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M = OH + OH + M	1.28E33	-4.86	53242	2

<sup>a</sup> Forward reaction rates are given in cm<sup>3</sup>-mol-s-cal,  $k = AT^n \exp(-E/RT)$  M has the same collision efficiency for all species: M = N<sub>2</sub>, F, uncertainty factor.

After preliminary flame calculations, the Westbrook-Dryer scheme was reduced by using a first-order elementary sensitivity analysis on each species. The reactions that had low global sensitivity factors (in the range 10<sup>-4</sup>-10<sup>-2</sup>) were not taken into account. In this way, the simplified mechanism does not include reactions of CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and also excludes attack on methanol by O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>. As shown in Table 2 this

reduced mechanism contains only 18 species and 34 pairs of forward-backward reactions. It is gratifying to note that the stable species profiles computed with this reduced mechanism are exactly the same in shape and magnitude as the ones computed using the original version [10].

In the subsequent analysis of this reduced mechanism for methanol-air flames, the rate constants have been updated by using the more recent recommended values reported by the Na-

tional Bureau of Standards [29, 30]. This has been used except for Reactions 2, 3, 5, and 8. For Reactions 2 and 8 we have used the rate constants measured in methanol flames by Vandoreen and Van Tiggelen [1]. In the case of Reactions 3 and 5, for which experimental measurements are scarce, we have adopted the rate constant given by Dove and Warnatz [31] and the estimated value proposed by Westbrook and Dryer [10], respectively. For the three-body reactions, we have assumed equal collision efficiencies to all third bodies and have chosen the recommended rate constant for  $M = N_2$ .

### COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND COMPUTED MOLE FRACTIONS

The results of flame calculations and experiments are compared in Figs. 1-4. Figures 1-3 display temperature and composition profiles in the three flames, ranging from  $\phi = 0.82$ , through stoichiometric to  $\phi = 1.50$ . The vertical lines locate the position of the luminous flame. The variation in the maximum mole fractions of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H, O, and OH are plotted in Fig. 4 as a function of equivalence ratio.

In general, the present experimental results are in good agreement with previous studies [1, 4, 5]. Akrich et al. [6] did not monitor the labile intermediates, but the same global trends were observed as in the studies of Taniguchi and Yoshida [4, 5]; in particular, the experimental H and O mole fractions decrease after passing through a maximum, whereas OH radicals remain stationary.

Generally the predictions agree well with the experimental data. In the case of CH<sub>3</sub>OH, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O, the model predictions are in good agreement with the experimental data, except for the lean flame (Fig. 1), where the calculated profiles are all displaced to slightly further into the flame. The predictions for CO, CO<sub>2</sub>, H, O, and OH are also in good agreement, in location and absolute quantity, with the experimental data in the induction and flame zones but the experimental data are lower than the calculated values (by a factor of three for H atom) in the burned gases at high temperature. These discrepancies

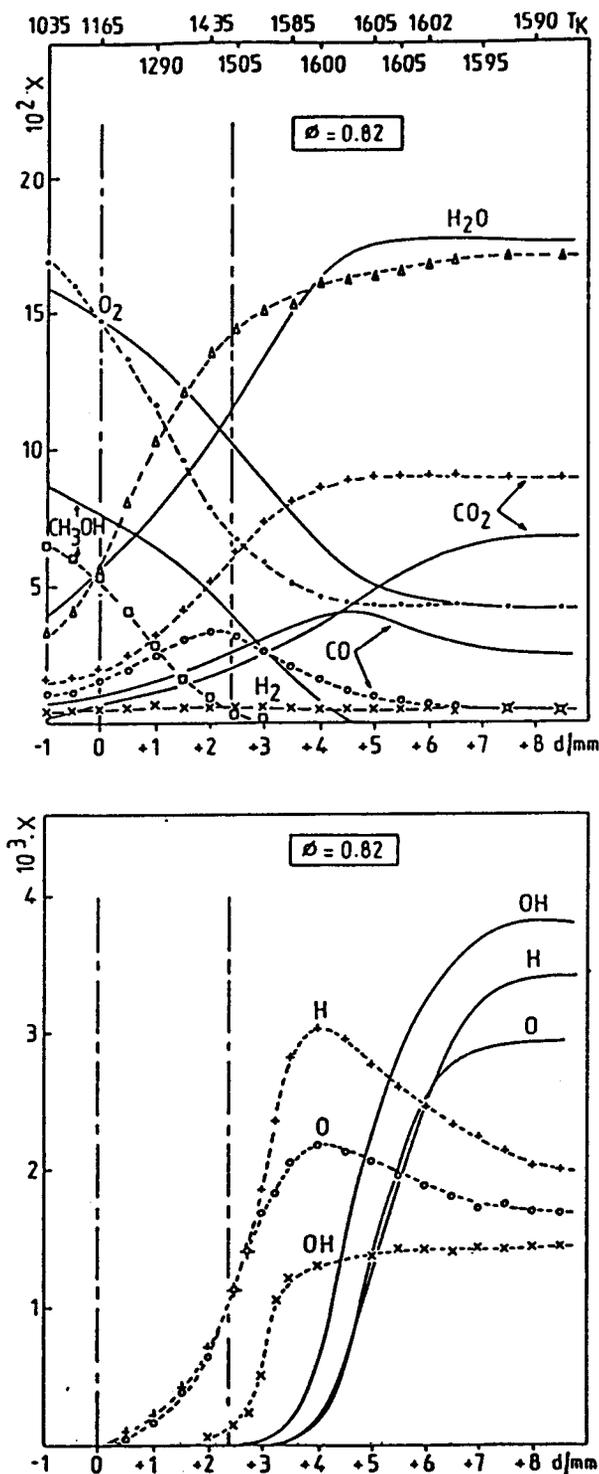


Fig. 1. Comparison of experimental (data points) and computed (solid lines) mole fraction profiles in a lean ( $\phi = 0.82$ ) methanol-air flame. The experimental temperature profile used for the computation is given at the top of the figure.

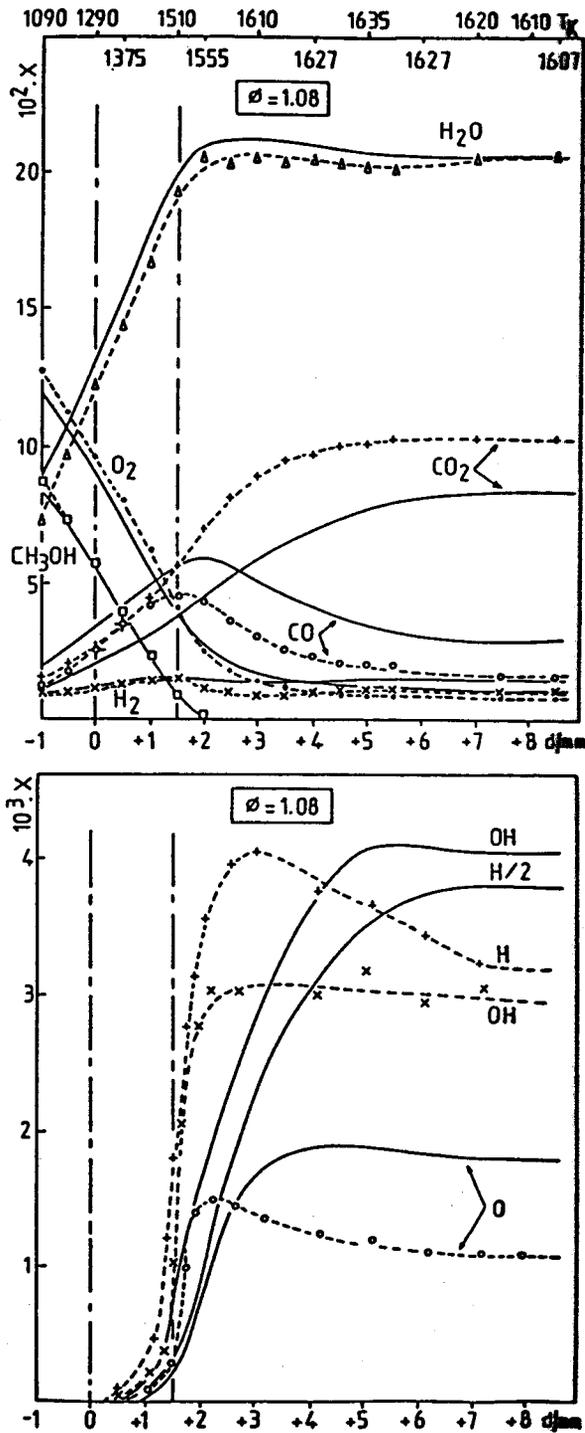


Fig. 2. Comparison of experimental (data points) and computed (solid lines) mole fraction profiles in a stoichiometric ( $\phi = 1.08$ ) methanol-air flame. Temperature profile, points, and curves defined in Fig. 1.

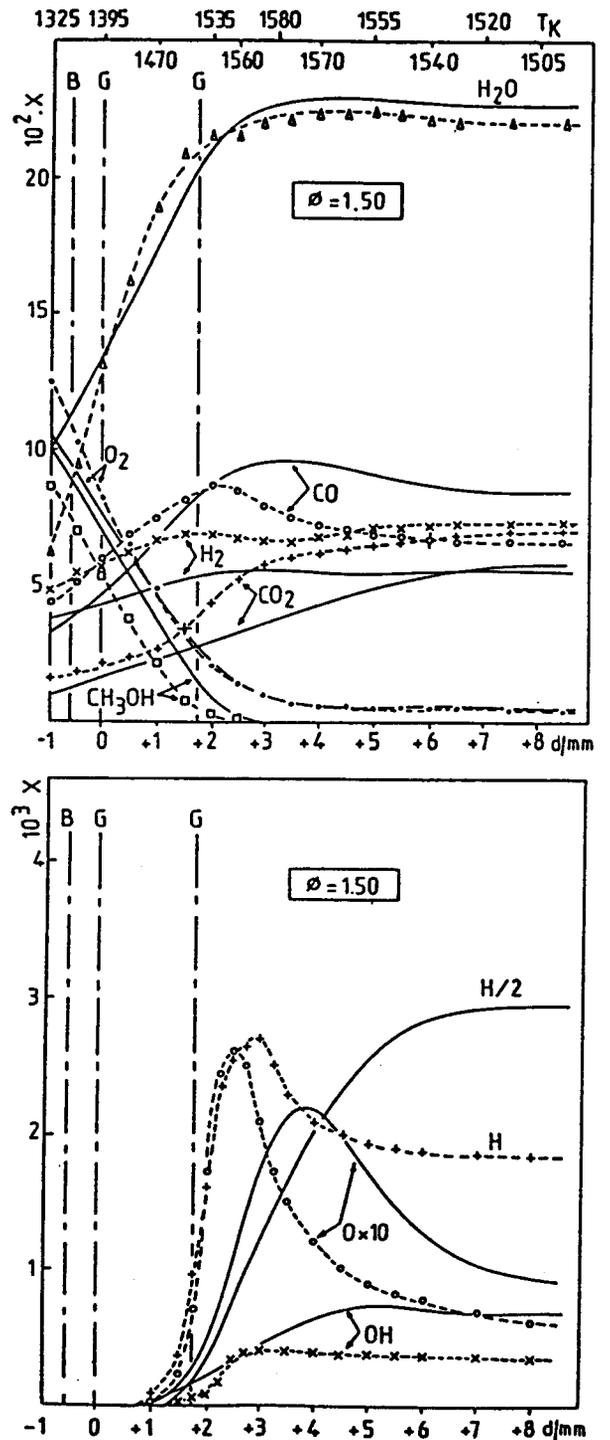


Fig. 3. Comparison of experimental (data points) and computed (solid lines) mole fraction profiles in a rich ( $\phi = 1.50$ ) methanol-air flame. Temperature profile, points and curves defined in Fig. 1.

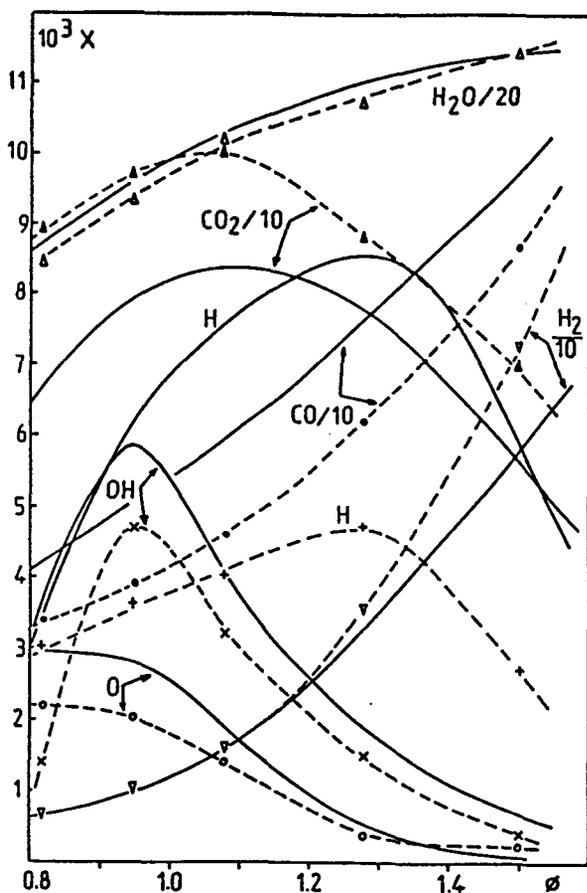


Fig. 4. Individual peak mole fractions of investigated species versus equivalence ratio: Comparison of model (solid lines) to experiments (data points).

can obviously be due to both experimental and model causes, as both direct modeling and experimental investigation have their own drawbacks.

In the case of experimental studies, it is very difficult to achieve measurements for all the species concentrations in the flame. Furthermore, conventional intrusive methods, like probe sampling, introduce some problems, e.g. labile species can be lost during the first stages of sampling at the probe tip and during their residence time in the probe [4, 7]. Moreover, it is particularly difficult to accurately superimpose the temperature profile determined by thermocouple on the concentration profiles. For our experimental results, however, the check on the mass balances (see the experimental section) show the good accuracy of our experimental method.

For simulation, the uncertainties in the kinetics and transport data have significant effects on the

computed species profiles. Furthermore, the relative mole fractions of the radical species are somewhat less accurate, as the concentrations of species such as H, O, and OH are more sensitive to small variations in rate constants than are the concentrations of the stable species. The uncertainty of roughly a factor of 3 for most rate constants involved in our mechanism (Table 2) can explain the observed discrepancies. The flame properties are also very sensitive to changes of transport coefficients. Tsatsaronis [32] examined the effect of changing all the multicomponent diffusion coefficients,  $D_{ij}$ , on the predictions for a stoichiometric methane flame. For example, multiplying all  $D_{ij}$  by a factor of 2 resulted in both a change in the relative positions of the profiles and a decrease in all peak concentrations in the reaction zone.

In order to evaluate the part taken by kinetics on the overall description of the flame, different kinetic models have been compared; although different rate parameters have been used, the same thermodynamic and transport properties (taken from the Chemkin and Lawrence Livermore Laboratory databases) were used in each case. For the stoichiometric flame, the computations from the revised Dove-Warnatz scheme [19] and our mechanism are located at the same position in the reaction zone as the experimental results. In contrast, the computations using the original version of the Westbrook-Dryer mechanism shift the locations of the species profiles by approximately 3.5 mm. This can be explained by the predominant role of HCO reactions, especially HCO decomposition, on the flame position [2, 12, 14]. Effectively, the rate constants used by Westbrook and Dryer for Reactions 18 and 22 were too low and not within their uncertainty interval.

Figure 4 shows that our model predictions of peak mole fractions reproduce the experimental variation with equivalence ratio. The maximum O, OH, and  $\text{CO}_2$  mole fractions lie at about the stoichiometric ratio, whereas H reaches its maximum near  $\phi = 1.3$ . In contrast, CO,  $\text{H}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  all increase steadily with equivalence ratio. These results are consistent with those obtained at atmospheric pressure by Taniguchi and Yoshida

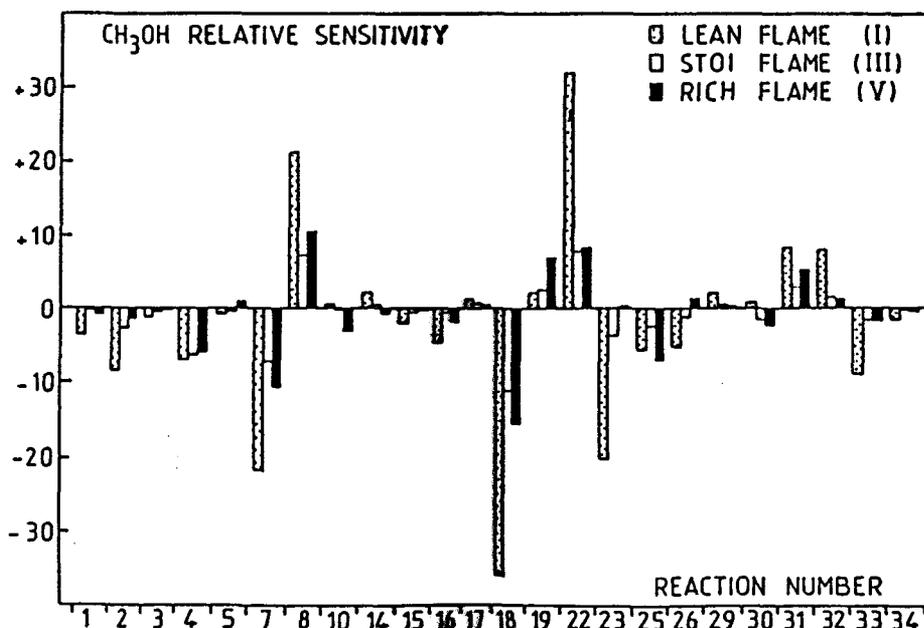


Fig. 5. Comparative  $\text{CH}_3\text{OH}$  relative sensitivity to different reactions versus flame richness. The mechanism and reactions numbers are from Table 2.

[4] and model predictions for methanol-air, methane-air, and other hydrocarbon-air flames in the pressure range 0.1–10 atm [11, 32]. The general trends with increasing equivalence ratios include (1) the increasing importance of CO and  $\text{H}_2$  species, (2) the strong impact of labile species distribution, especially up to  $\phi = 1.3$ , and (3) the small dependence of maximum mole fractions with pressure.

#### ANALYSIS OF REACTION MECHANISM

The relative rates of individual elementary reactions vary through the flame, and it is interesting to examine the role and the evolution of each reaction in the different methanol flames. This procedure is only possible by computation and requires the chemical mechanism to have been validated. The objective of this kinetics analysis is to determine the main reaction pathways. A sensitivity analysis was undertaken to determine the most important reactions in the mechanism and the experimental net reaction rates have been compared with the modeled results.

#### Sensitivity Analysis

A first-order sensitivity analysis was performed for different species and similar results were gen-

erally obtained for the most important reactions. As an example, Fig. 5 shows the methanol sensitivity at equivalence ratios of 0.82, 1.08, and 1.50. This shows that the ten most important reactions (in decreasing importance) are Reactions 18, 22, 7, 8, 23, 4, 2, 19, 25, and 31.

The sensitivity analysis is similar for each of the three flames. However, the relative sensitivity coefficients are somewhat higher for the lean flames, especially for Reactions 7, 8, 18, 22, and 23. These reactions have uncertainty factors up to five, and this can explain the discrepancy observed between the experimental and modeled mole fraction profiles (Fig. 1). The observed shift (approximately 2.5 mm downstream) appears to be related to the larger sensitivity of HCO Reactions 18 and 22 as the flame is made leaner. For example, the HCO decomposition has a dominant role on the location of the methanol flame; when  $k_{18}$  is multiplied by three (within the uncertainty interval), the experimental and modeled profiles are located at the same position in the reaction zone for  $\phi = 0.82$ . These conditions also gave the best agreement for CO and  $\text{CO}_2$ , but there were slight differences for  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the burned gas and there was a larger discrepancy for  $\text{H}_2$ , O, H, and OH radicals.

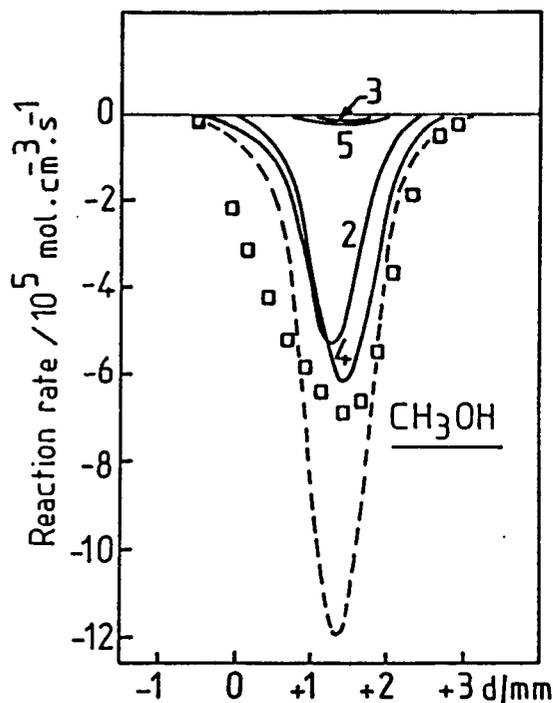


Fig. 6. Reaction path analysis of  $\text{CH}_3\text{OH}$  species. Comparison of experimental (points) and computed (dotted lines) net reaction rates profiles in a stoichiometric ( $\phi = 1.08$ ) flame. Individual contributions of elementary reactions (lines) to the computed net reaction rates in stoichiometric conditions.

### Reaction Path Analysis

Figures 6–10 show there is a reasonably good correspondence between experimental and calculated reaction rates; the calculated and experimental rate profiles exhibit a similar shape and quantitatively the profiles for  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  give the best agreement. Surprisingly, there is a marked difference in the maximum consumption rate of  $\text{CH}_3\text{OH}$ , even though the experimental and computed  $\text{CH}_3\text{OH}$  profiles in Fig. 2 are very similar. As a result, there is a similar difference in Fig. 8 between the predicted and experimental rate profiles for  $\text{CO}$ . Furthermore, as expected, all the investigated species have a maximum reactivity under stoichiometric conditions, except for  $\text{H}_2$ , which has a maximum net reaction rate under rich conditions.

Figure 6 shows that methanol disappears principally by the radical abstraction reactions

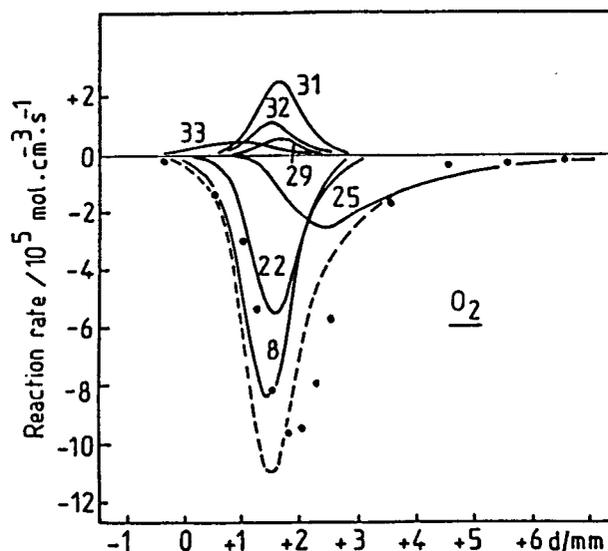


Fig. 7. Reaction path analysis of  $\text{O}_2$  species. Different parts are defined in Fig. 6.

These are responsible for the major part ( $\geq 94\%$ ) of the methanol consumption in the three flames (Table 3). Under stoichiometric conditions, Reaction 4 accounts for approximately 52% of the global methanol disappearance, while another 45% reacts with OH radicals. Table 3 shows that the relative importance of these reactions changes with equivalence ratio; whereas OH attack was the primary way under lean condition, removal by H dominates under rich conditions.

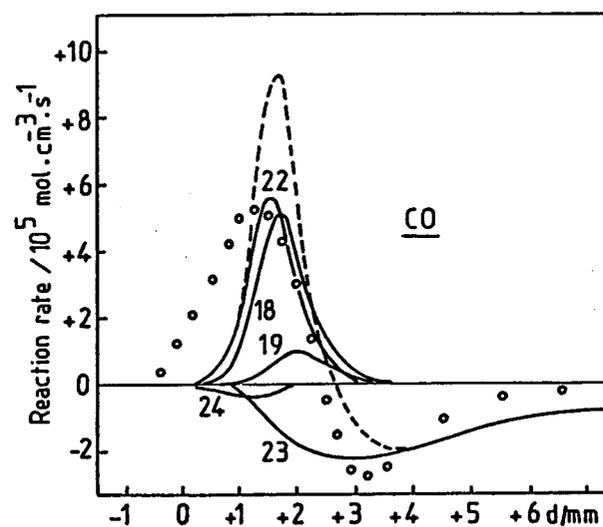


Fig. 8. Reaction path analysis of  $\text{CO}$  species. Different parts are defined in Fig. 6.

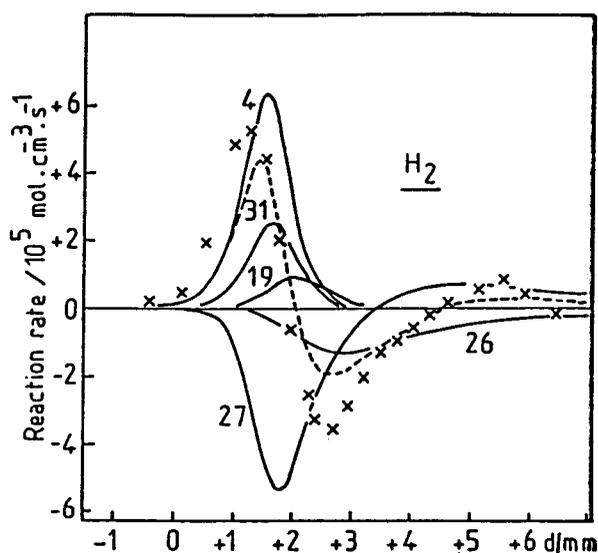
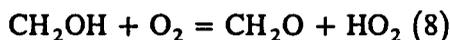


Fig. 9. Reaction path analysis of  $H_2$  species. Different parts are defined in Fig. 6.

Figure 7 shows that the  $O_2$  chemistry is principally controlled by Reactions 8, 22, and 25, with Reactions 29, 31, 32, and 33 less important:



The consumption of  $O_2$  proceeds primarily by reactions forming the hydroperoxyl radical in the flame zone and exclusively by the conventional

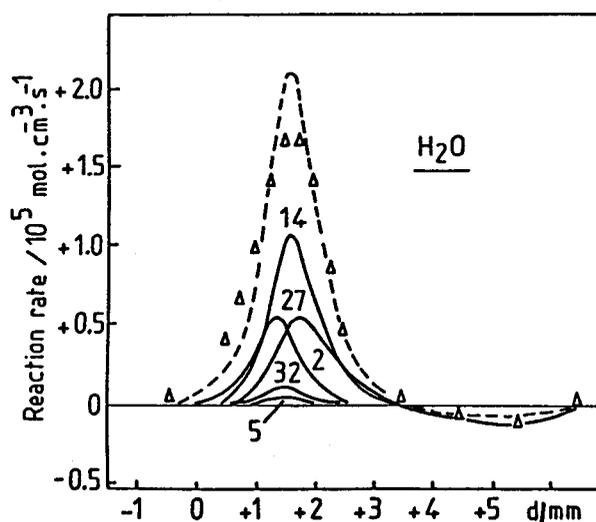
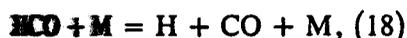


Fig. 10. Reaction path analysis of  $H_2O$  species. Different parts are defined in Fig. 6.

chain branching Reaction 25 in the postflame region. Table 3 shows that under lean conditions, Reactions 8 and 22 are of equal importance, but, as  $\phi$  increases, Reaction 8 increases in importance. The branching Reaction 25 becomes important only in the high-temperature zone ( $d \geq 1.5$  mm).

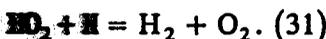
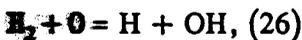
Figure 8 shows that Reactions 18 and 22 are the dominant channel for CO formation in the flame zone and that the reverse of Reaction 23 controls its removal:



As shown in Figure 2, the simulated and experimental CO profiles are in reasonable agreement in the preflame region, which is explained by the contribution of Reactions 18 and 22.

Although Reactions 18 and 22 have quantitatively similar rate profiles through the stoichiometric flame, Table 3 shows that HCO reaction with  $O_2$  has the greatest influence on CO formation in lean flames, and that HCO decomposition increases in importance as  $\phi$  increases. Furthermore, this finding reflects the importance of uncertainties in the kinetics for certain key reactions like Reactions 18, 22, and 23. For example, the Westbrook-Dryer predictions [10] underestimate the final extent of reaction because they underestimated the values of  $k_{18}$  and  $k_{22}$ ; this leads to substantial differences (up to a factor of 20 at  $d = 1.5$  mm) in the reaction rate for CO.

Figure 9 shows that the principal paths for the formation and removal of molecular hydrogen in the stoichiometric flame are Reactions 4, 26, 27, and 31:



The  $H_2$  profile in Fig. 2 is principally controlled by a competition between Reactions 4 and 27, although in the burned gases the reverse of Reac-

TABLE 3  
Influence of Equivalence Ratio on the Maximum Rates of Individual Reactions

$\phi$	$K/K_s^2$	Proportion of Net Reaction Occurring by Individual Steps					
		$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$		
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>							
0.82	0.51	0.57	0.04	0.37	0.02		
1.08	1	0.45	0.01	0.52	0.01		
1.50	0.86	0.24	—	0.74	0.02		
<b>O<sub>2</sub></b>							
		$r_8$	$r_{22}$	$r_{25}$	$r_{29}$	$r_{31}$	$r_{32}$
0.82	0.60	0.71	0.63	0.18	-0.12	-0.20	-0.16
1.08	1	0.76	0.51	0.09	-0.04	-0.22	-0.10
1.50	0.72	0.80	0.40	0.07	—	-0.20	-0.04
<b>CO</b>							
		$r_{18}$	$r_{19}$	$r_{22}$	$r_{23}$	$r_{24}$	
0.82	0.59	0.46	0.03	0.73	-0.32	-0.10	
1.08	1	0.50	0.05	0.58	-0.13	-0.04	
1.50	0.79	0.65	0.10	0.42	-0.08	-0.05	
<b>H<sub>2</sub></b>							
		$r_4$	$r_{19}$	$r_{26}$	$r_{27}$	$r_{31}$	
0.82	0.38	1.28	0.02	-0.07	-0.82	0.58	
1.08	1	1.40	0.08	-0.05	-0.97	0.53	
1.50	1.09	1.61	0.07	-0.04	-0.99	0.36	
<b>H<sub>2</sub>O</b>							
		$r_2$	$r_5$	$r_{14}$	$r_{27}$	$r_{32}$	
0.82	0.60	0.25	—	0.49	0.16	0.10	
1.08	1	0.22	—	0.49	0.22	0.05	
1.50	0.72	0.14	0.02	0.51	0.31	0.02	

\* Ratio of computed peak net reaction rate ( $K$ ) to the stoichiometric value ( $K_s$ ).

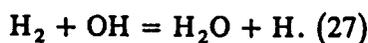
tion 27 becomes the primary channel for H<sub>2</sub> formation with Reaction 26 the major removal process. For the other equivalence ratios, the prevalent reaction paths change only slightly from those of the stoichiometric flame. Westbrook and Dryer also predicted this effect for a laminar stoichiometric methanol flame burning at both 0.1 and 1 atm, while at 10 atm the two regimes overlap [11].

Figure 10 shows that water formation occurs exclusively from OH reactions, primarily by Re-

action 14,



but Reactions 2 and 27 are also important.



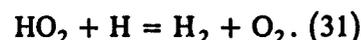
Although in lean and stoichiometric flames, the rates of the Reactions 2 and 27 form comparable amounts of H<sub>2</sub>O, Reaction 27 predominates in

the rich flame (Table 3) because of the larger quantity of molecular hydrogen formed. The recombination reaction of hydroperoxyl and hydroxyl radicals (Reaction 32) shows a very small contribution in lean conditions whereas Reactions 5, 17, and 28 have no significant effect on H<sub>2</sub>O formation.

Figures 1-3 show that the agreement between experimental and computed mole fractions for the species O, H, and OH in the burned gases is less satisfactory; they differ by a factor of approximately 1.5 for O and OH and up to a factor 3 for H. By applying the reaction path analysis to the predictions for each of these species the important processes involved in their formation and removal can be identified.

The chain-branching Reaction 25 is the only source of O and it plays a significant role in the early part of the flame. Thus, with the stoichiometric mixture at the burned gas limit ( $d = 1.7$  mm) of the flame front, the rate of Reaction 25 is significantly higher than total destruction of O by Reactions 15, 26, and 29. Up to 2.5 mm, the formation of O is only balanced by the occurrence of Reaction 26, and the importance of this reaction increases until after  $d = 4.5$  mm the rates of Reactions 25 and 26 are equal. The only difference observed at other equivalence ratios is a small contribution from Reaction 29 to the destruction of O under lean conditions.

For H and OH species, the kinetic scheme is more complex but may be limited to the common subsystem comprising Reactions 23, 25-27, and 30. The overall contribution of elementary reactions involved in H atom evolution is practically independent of mixture composition. Thus in the flame zone, the two Reactions 27 and 18 account for 36% and 33% of H atom production, respectively, with Reaction 7 accounting for about 18.3%. Here the main reactions consuming H atoms are (in order of importance) Reactions 30, 4, and 31:



Furthermore, it is clear that removal of H by

Reaction 5 ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) is unimportant in comparison with the alternative Reaction 4. In the postflame region, Reaction 23 and the chain-branching Reaction 26 become the most important pathways of H production and removal is by Reactions 25 and 27. This is true up to the maximum net reaction rate for H, where Reaction 27 occurs in the reverse direction. Finally in the postflame burned gases, the H concentration is simply controlled by the equilibrium Reaction 23. As the equivalence ratio increases, the importance of Reactions 4 and 7 increases in the flame zone, whereas in the postflame region influence of Reactions 23 and 26 decreases by up to a factor of 2 over the range investigated.

The OH radical is controlled essentially by the same reaction scheme for H; in the flame zone the three key reactions for H<sub>2</sub>O production, namely Reactions 2, 14, and 27, account for 92% of the OH destruction, the remainder being by Reactions 23 and 32. Reaction 30 is the major route (95%) for OH production. Reactions 1, 3, 9, 15, 17, 20, 24, 28, 29, and 34 also have a small but not significant effect on OH formation. Although Reactions 2 and 27 are of equal importance under stoichiometric conditions, Reaction 27 predominates under rich conditions, with a rate that is as much as twice that of Reaction 2.

## CONCLUSION

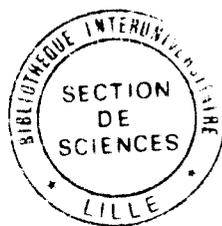
The structure of five premixed laminar methanol-air flames ( $0.82 \leq \phi \leq 1.50$ ) have been studied at 0.1 atm and a reduced reaction mechanism, involving only 18 species and 34 reversible reactions, gives a reasonable description of the major features of the experimental data. A kinetic sensitivity analysis of this mechanism has shown that there were several dominant or rate-determining reactions. These are the decomposition of HCO and CH<sub>2</sub>OH, the reactions of these species with O<sub>2</sub>, methanol consumption by reaction with H and OH, and classical reactions of high-temperature flames. The relative importance of these reactions depends upon stoichiometry and the region of the flame considered.

*The authors would like to acknowledge the assistance of Mrs. B. Bailleul.*

## REFERENCES

1. Vandooren, J., Van Tiggelen, P. J., *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981, p. 473.
2. Olsson, J. O., Karlsson, L. S., and Andersson, L. L., *J. Phys. Chem.* 90:1458 (1986).
3. Olsson, J. O., Olsson, I. B. M., and Andersson, L. L., *J. Phys. Chem.* 91:4160 (1987).
4. Taniguchi, M., and Yoshida, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60:1249 (1987).
5. Taniguchi, M., and Yoshida, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60:1617 (1987).
6. Akrich, R., Vovelle, C., and Delbourgo, R., *Combust. Flame* 32:171 (1978).
7. Pauwels, J. F., Carlier, M., and Sochet, L. R., *J. Phys. Chem.* 86:4330 (1982).
8. Noda, S., Demise, H., Claesson, O., and Yoshida, H., *J. Phys. Chem.* 88:2552 (1984).
9. Bowman, C. T., *Combust. Flame* 25:343 (1975).
10. Westbrook, C. K., and Dryer, F. L., *Combust. Sci. Technol.* 20:125 (1979).
11. Westbrook, C. K., and Dryer, F. L., *Combust. Flame* 37:171 (1980).
12. Dove, J. E., and Warnatz, J., *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* 87:1040 (1983).
13. Andersson, L. L., Christenson, B., Höglund, A., Olsson, J. O., and Rosengren, L. G., *Prog. Astronaut. Aeronaut.* 95:164 (1984).
14. Warnatz, J., *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1981, p. 369.
15. Westbrook, C. K., Creighton, J., Lund, C., and Dryer, F. L., *J. Phys. Chem.* 81:2542 (1977).
16. Paczko, G., Lefdal, P. M., and Peters, N., *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, p. 739.
17. Pauwels, J. F., Carlier, M., Devolder, P., and Sochet, L. R., *J. Phys. Chem.* 90:4377 (1986).
18. Westenberg, A. A., and Fristrom, R. M., *Amer. Chem. Soc.* 64:1393 (1960).
19. Pauwels, J. F., Carlier, M., Devolder, P., and Sochet, L. R., *Combust. Sci. Technol.* 64:97 (1989).
20. Biordi, J. C., Lazzara, C. P., and Papp, J. F., *Combust. Flame* 23:73 (1974).
21. Biordi, J. C., *Prog. Ener. Combust. Sci.* 3:151 (1977).
22. Kee, R. J., Miller, J. A., and Jefferson, T. H., Sandia National Laboratories Report, SAND80-8003, 1980.
23. Kee, R. J., Grcar, J. F., Smooke, M. D., and Miller, J. A., Sandia National Laboratories Report, SAND85-8240, 1985.
24. Kee, R. J., Warnatz, J., and Miller, J. A., Sandia National Laboratories Report, SAND83-8209, 1983.
25. Kee, R. J., Dixon-Lewis, G., Warnatz, J., Coltrin, M. E., and Miller, J. A., Sandia National Laboratories Report, SAND86-8246, 1986.
26. Grcar, J. F., Kee, R. J., Smooke, M. D., Miller, J. A., *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1986, p. 1773.
27. Yetter, R. A., Dryer, F. L., and Rabitz, H., *Combust. Flame* 59:107 (1985).
28. Olsson, J. O., and Andersson, L. L., *Combust. Flame* 67:99 (1987).
29. Tsang, W., and Hampson, R. F., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15:1087 (1986).
30. Tsang, W., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16:471 (1987).
31. Warnatz, J., in *Combustion Chemistry* (W. C. Gardiner, Jr., Ed.), Springer, New York, 1984.
32. Tsatsaronis, G., *Combust. Flame* 33:217 (1978).

Received 20 January 1989; revised 5 October 1989





## RESUME

L'étude à basse pression de flammes de prémélange méthanol-air, de différentes richesses éventuellement dopées par le sulfure d'hydrogène, a été entreprise expérimentalement et par modélisation.

La méthode expérimentale mise au point utilise une sonde de prélèvement et combine la détection des produits moléculaires par CPG, des espèces réactives (H, O, OH, SO, SH,...) par RPE et des températures par thermocouple. Une méthode originale d'extrapolation à pression nulle est utilisée pour tenir compte de la destruction des espèces réactives dans la sonde.

Deux méthodes numériques d'analyse de la structure de flamme ont été développées en utilisant le compilateur chimique CHEMKIN et les bases de données thermodynamiques et de transport de le SANDIA (USA). Le code de calcul CALFLA permet, à partir des données expérimentales (fractions molaires et température), de calculer les vitesses globales d'évolution des espèces détectées dans la flamme. Par cette méthode la constante de vitesse de la réaction  $SO + OH \rightarrow SO_2 + H$  a pu être déterminée à haute température. Le programme de modélisation de flamme en écoulement unidimensionnel PREMIX a été utilisé pour simuler les profils de fractions molaires des espèces à partir d'un mécanisme chimique postulé.

Par des études de sensibilité et comparaison avec l'expérience un mécanisme réduit (23 espèces / 47 réactions), dont la plupart des constantes de vitesse ont été mises à jour en utilisant les valeurs recommandées par le NBS, est proposé et rend compte de façon satisfaisante de l'influence du facteur de richesse et du rôle joué par le sulfure d'hydrogène sur la formation des produits.

Dans le cas du modèle une analyse de sensibilité et de la contribution des différentes réactions à la formation et à la disparition des espèces détectées a permis de dégager les chemins réactionnels principaux du mécanisme. La comparaison avec d'autres mécanismes montre que notre modèle est mieux adapté à décrire les phénomènes expérimentaux observés.

## MOT-CLES

FLAMMES

MÉTHANOL

SULFURE D'HYDROGÈNE

ANALYSES DE SENSIBILITÉ

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

CHROMATOGRAPHIE

MODÉLISATION

MÉCANISMES CHIMIQUES